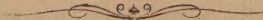


BIDRAG TILL KÄNNEDOMEN
OM
PLATINANS CYANFÖRENINGAR.

AKADEMISK AFHANDLING,
SOM
FÖR FILOSOFISKA DOKTORSGRADEN

MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND
KOMMER ATT VID LUNDS UNIVERSITET OFFENTLIGEN FÖRSVARAS
Å KEMISKA HÖRSALEN, TISDAGEN DEN 26 MAJ 1874
KL. 9 F. M.

AF
NILS OLOF HOLST,
FIL. KAND., BL.



LUND,
FR. BERLINGS BOKTRYCKERI OCH STILGJUTERI,
1874.

Då Scheele 1782 upptäckte cyanvätesyran, gafs omsider svaret på en fråga, som alt sedan århundradets början tagit i anspråk en mängd, delvis ganska framstående kemisters forskningar, den frågan nämligen, hvad som kunde anses såsom det karaktäristiska för det af en tillfällighet upptäckta färgämnet "berlinerblått." Den ifver, hvarmed man förut studerat själfva färgämnet, öfverflyttades nu på studiet af den nyupptäckta syran. Det kunde under sådana förhållanden icke länge undgå uppmärksamheten, att syran själf egde mycket svagt sura egenskaper, men däremot i förening med oxideradt järn — hvari det just visade sig, att den förekom i "berlinerblått" — förrådde en mer utpräglad karaktär af syra. Järnet egde altså, såsom man då uttryckte sig, "förmåga att fästa blåsyra vid baser." Det återstod nu att tillse, om ej äfven andra metaller möjligen kunde med järnet dela denna egenskap.

Undersökningar i denna riktning utfördes af v. Ittner. Han visade 1809 i sin monografi öfver blåsyran ¹⁾, att icke blott järnets utan äfven guldets, silfrets och koppars cyanurer ²⁾ kunde med andra blåsyrade föreningar bilda cyandubbel-

¹⁾ F. v. Ittner. Beiträge zur Geschichte der Blausäure mit Versuchen über ihre Verbindungen und Wirkungen auf den thierischen Organismus. Freyburg und Konstanz 1809. Sid. 97 och följ.

²⁾ Att Ittner skulle hafva gjort samma iakttagelse äfven med afseende på platinan och således verkligen egt kännedom om kaliumplatinacyanuren, har Berzelius meddelat i "Årsberättelserna" för 1823 (sid. 103). Strängt taget skulle altså icke Gmelin utan Ittner anses för detta salts upptäckare. I Ittners "Beiträge" förekommer dock ingenting härom. Då jag icke haft något annat arbete af Ittner att tillgå, nödgas jag lämna denna fråga oafgjord. Så mycket är dock under alla omständigheter visst, att man redan före 1822, då Gmelin offentliggjorde sin metod att framställa kaliumplatinacyanur genom glödning af platinasvamp och gult blodlutsalt, kände ett annat sätt att bereda samma salt utaf "saltsyrad platinaoxid", i lösning blandad med "blodlut." Se Berzelii Lärbok i Kemien. Sthlm 1812. 2 Del. sid. 430.

salter. Ittners undersökningar fortsattes af L. Gmelin. Bland andra cyanföreningar, som af honom framställes och beskrefvos, var äfven kaliumplatinacyanuren, som efter sin upptäckare benämndes "det Gmelinska saltet." Beskrifningen af detta salt offentliggjordes 1822 ³⁾. Den nya dubbelcyanuren, karakteriserad genom sin beständighet, sin förmåga att särdeles väl kristallisera, sin dikroism samt sina bestämda reaktioner, ådrog sig en välförtjänt uppmärksamhet och ledde framdeles till upptakten af de öfriga platinacyanföreningarne.

Att till kännedomen om dessa föreningar lämna ett bidrag är afsigten med föreliggande afhandling. Innan jag likväl öfvergår till denna afhandlings egentliga föremål och företager en närmare beskrifning af de platinacyanföreningar, som af mig blifvit framställda, anser jag det lämpligt att förutskicka en kort redogörelse för dessa föreningars ganska vidlyftiga och i mer än ett hänseende intressanta historia.

Gmelin erhöll platinacyankalium genom att upphetta lika delar platinasvamp och gult blodlutsalt till börjande glödning. Ökades hettan ytterligare, skulle den bildade platinaföreningen åter sönderdelas, vore däremot hettan lägre, skulle platinan ej inverka på blodlutsaltet. Efter glödningen löstes massan i vatten, och det nybildade saltet skildes från blodlutsaltet genom kristallisation. Såsom karakteristiska reaktioner anföras bland andra, att kaliumplatinacyanuren med kvicksilfveroxidsalter gifver en hvit, med salpetersyrad kvicksilfveroxidul en smaltsblå, med svafvelsyrad kopparoxid en grönblå, med salpetersyrad silfveroxid en hvit, ostlik fällning.

Döbereiner ⁴⁾ visade 1836, att den smaltsblå fällning, som kaliumplatinacyanuren åstadkommer i en lösning af salpetersyrad kvicksilfveroxidul, icke är kvicksilfverplatinacyanur, såsom man kunde ega anledning att vänta, utan en förening emellan denna cyanur och den salpetersyrate kvicksilfveroxidulen. Kokades denna förening med salpetersyre-haltigt vatten, sönderföle den i sina närmaste beståndsdelar, och *kvicksilfverplatinacyanuren* erhöles såsom en hvit fällning. Sedan kvicksilfversaltet sålunda blifvit framställt i rent tillstånd, begagnades det af Döbereiner för erhållandet af tvänne andra, nya platinacyanföreningar, nämligen *platinacyanuren* och *platinacyanvätesyran*. Den förra framställes genom upphettning af kvicksilfversaltet, då den erhöles såsom återstod, under det att kvicksilfver och cyan förflygtigades, den senare genom saltets behandling med vätesvafva.

³⁾ L. Gmelin. Handbuch der theor. Chem. 2 Aufl. 1822. 2 Band sid. 1692. Äfven uti: Schweigger. Neues Journ. f. Chem. und Phys. Neue Reihe. Band 6 sid. 230.

⁴⁾ I. W. Döbereiner. Über mehrere neue Platinverbindungen. Pogg. Ann. 37 sid. 545; Ann. der Pharm. 17 sid. 250.

Rammelsberg ⁵⁾, som 1837 offentliggjorde sina fortsatta undersökningar af cyansalterna, egnade blott föga uppmärksamhet åt de föreningar, hvarom här är fråga. Han nämner endast, att han funnit Döbereiners uppgifter om platinacyanur och Gmelins om kaliumplatinacyanur fullkomligt bekräftade. Åt det senare saltet gifver han samma sammansättning som Gmelin: 1 ekv. platinacyanur, 1 ekv. cyankalium och 3 ekv. vatten.

År 1842 framställde Knop ⁶⁾ ett derivat af kaliumplatinacyanuren. Af saltet bereddes en varm och koncentrerad lösning, som behandlades med klor. Vid lösningens afsvalning afsatte sig kopparröda nålar af ett salt, som af Knop benämndes *kaliumplatinaseskvicyanur* ⁷⁾ och erhöll formeln $(2\text{KC}_y^2 + \text{Pt}^2.3\text{C}_y^2) + 3 \text{ aq.}$ För saltets framställning anföres ingen reaktionsformel. Knop hade emellertid företagit sin undersökning i förmodan, att den utaf Gmelin iakttaga inverkan af klor på gult blodlutsalt, hvarigenom detta förvandlades i det röda saltet, skulle återkomma vid de öfriga dubbelcyanurerna. Han tyckes därför hafva hyst den föreställningen, att reaktionen vid kaliumplatinaseskvicyanurens framställning är fullkomligt analog med den, som eger rum vid bildningen af det röda blodlutsaltet. Att denna uppfattning icke är riktig, har, såsom vi längre fram komma att finna, Hadow ådagalagt. Saltet sönderdelades lätt så väl i lufttomt rum öfver svafvelsyra som vid upphettning. Knop var dock ej i stånd att öfver detta förhållande lämna någon närmare förklaring. Han nämner endast, att cyan utvecklas vid saltets upphettning. De analyser, som å saltet utfördes, berättiga i allmänhet till uppställande af den ofvan anförda formeln. Den genom elementaranalys bestämda cyanhalten utföll dock, såsom Knop själf anmärker, något för hög (omkr. 2 proc.).

Samtidigt offentliggjorde Knop ett nytt och bättre sätt att bereda kaliumplatinacyanur. Till en lösning af cyankalium sattes platinaklorur i ringa öfverskott. Dubbelsaltet uppstår under bildning af klorkalium såsom biprodukt.

År 1846 offentliggjorde Knop sina till samman med Schnedermann fortsatta arbeten rörande platinans cyanföreningar ⁸⁾. Deras undersökningar hade närmast afsett seskvicyanuren. Studiet af denna hade dock ledt dem till en ny förening, till

⁵⁾ C. Rammelsberg. Über die einfachen und doppelten Cyanmetalle. Pogg. Ann. 42 sid. 111.

⁶⁾ W. Knop. Über eine neue Platinverbindung. Ann. der Chem. und Pharm. 43 sid. 111.

⁷⁾ En kristallografisk beskrifning af detta salt förekommer i Pogg. Ann. 110 sid. 110: G. vom Rath. Krystallographische Beiträge. Saltet tillhör enligt Rath kvadratiske systemet.

⁸⁾ W. Knop und G. Schnedermann. Über die Cyanverbindungen des Platins. Journ. f. prakt. Chem. 37 sid. 461. Ett kort utdrag af denna afhandling förefinnes uti Ann. der Chem. und Pharm. 64 sid. 300.

upptakten af det så kallade *platinacyanid-klorkalium* = $\text{PtCy}^2 + \text{KCl} + 2\text{HO}$. Under det att det förra saltet bildades vid inverkan af klor eller brom på det Gmelinska saltet eller vid dettas behandling med kungsvatten, som dock endast fick "försigtigt användas", uppkom däremot cyanidföreningen vid en kraftigare inverkan af kungsvatten eller om detta upphettades till kokning. Klor förvandlar således kaliumplatinacyanur först till seskvicyanur och därpå till cyanid. Omvänt reduceras cyaniden af de vanliga reduktionsmedlen i första hand till seskvicyanur och i andra till den enkla cyanuren. Platinans cyanföreningar skulle altså till sin sammansättning motsvara hela raden af Iridiums oxider. Såsom vi längre fram skola finna, är dock detta ingalunda fallet. Det torde nämligen med bestämdhet framgå dels af Hadows och Blomstrands undersökningar, för hvilka jag strax skall närmare redogöra, och dels i någon mån äfven af denna afhandling, att någon annan cyanförening af platinan än den emot oxidulen svarande platinacyanuren, så vidt vår kännedom hittills sträcker sig, icke existerar.

Jämte platinacyanföreningarne af kalium framställde Knop och Schnedermann äfven sådana af ammonium. *Ammoniumplatinacyanuren* erhöles genom att upplösa platinacyanur uti cyanammonium. Platinacyanuren finge dock för detta ändamål ej framställas på torra vägen enligt Döbereiners metod, utan i öfverensstämmelse med en metod, för hvilken en närmare redogörelse lämnas och enligt hvilken kaliumplatinacyanur behandlas med koncentrerad svafvelsyra. I förbigående nämnes, att äfven af ammonium förekomma en *seskvicyanur* och en *cyanid*. Till redogörelsen för dessa föreningar förklara författarne sig vilja framdeles återkomma, utan att detta dock, så vidt jag har mig bekant, hittills skett.

Till slut lämna Knop och Schnedermann en kort beskrifning på några föreningar emellan ammoniak och platinadubbelcyanurerna af silfver, koppar, zink, nickel och kobolt. Dessa föreningar, som framställes genom att lösa något af de ifrågavarande metallernas salter uti ammoniak och till lösningen sätta kaliumplatinacyanur eller -seskvicyanur, egde den allmänna formeln: $\text{PtCy} + \text{MCy} + \text{NH}^3 + \text{HO}$ och utgöra exempel på de vid dessa metaller vanliga metallammoniakföreningarna, men ega i öfrigt inga synnerligen anmärkningsvärda egenskaper, hvarför de också ådragit sig föga uppmärksamhet. Så mycket större intresse har däremot kommit de öfriga serierna af platinans cyanföreningar till del.

Ungefär samtidigt med de nu beskrifna iakttagelserna af Knop och Schnedermann sysselsatte sig Rammelsberg⁹⁾ och Quadrat med studier af platinans

⁹⁾ C. Rammelsberg. Über die Producte, welche die Cyanüre und Doppelcyanüre beim Erhitzen liefern. Journ. f. prakt. Chem. 41 sid. 180.

cyanföreningar. Den förre inskränkte sina undersökningar till bestämmande af sammansättningen hos den smaltsblå fällning, som kaliumplatinacyanur åstadkommer i salpetersyrad kvicksilfveroxidul. Enligt honom skulle denna fällning ega sammansättningen: 4 ekv. salpetersyrad kvicksilfveroxidul, 5 ekv. kvicksilfvercyanur(!), 4 ekv. platinacyanur samt 40 ekv. vatten. Mera omfattande voro den sistnämndes forskningar.

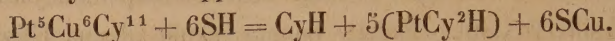
Quadrat¹⁾ gjorde till sin uppgift att studera de emot det Gmelinska saltet svarande föreningarna och framställde sålunda platinacyandubbelsalterna af *kalium*, *natrium*, *ammonium*, *barium*, *kalcium*, *magnesium*, *strontium*, *aluminium*, *koppar* och *kvicksilfver* samt dessutom ammoniakföreningen af kopparsaltet. För dessa salters framställning gick han till väga på följande sätt. Kaliumplatinacyanur bereddes enligt Knops metod af platinaklorur och cyankalium samt fälades med kopparvitriol. Den härvid bildade kopparplatinacyanuren kokades med oxidhydratet eller det kolsyrade saltet af den metall, hvilkens platinacyanförening han önskade framställa. För erhållande af ammonium-, magnesium- och aluminium-salterna kunde han följa en annan metod. Han afdunstade nämligen till torrhet en blandad lösning af dessa metallers svafvelsyrad salt till samman med kaliumplatinacyanur, behandlade den torkade massan med stark alkohol eller en blandning af alkohol och eter, som utdrog den nybildade platinacyanföreningen och lämnade svafvelsyradt kali olöst. Magnesiumplatinacyanur erhöles därjämte genom dubbel sönderdelning af motsvarande bariumsalt och svafvelsyrad talk. Koppar- och kvicksilfver-salterna kunde såsom olösliga med lätthet erhållas såsom fällningar.

De sålunda af Quadrat framställda salterna ådrogo sig en välförtjänt uppmärksamhet för den di- och tri-kroism, som de i allmänhet visade, samt öfver hufvud för sina märkvärdiga fysiska egenskaper. Från kemisk synpunkt beaktansvärdt förekom det, att Quadrat icke tillerkände de nyupptäckta salterna samma sammansättning som det Gmelinska saltet, utan i stället gaf dem den allmänna formeln: $3(\text{PtMCy}^2) + \text{CyM}$. Han drager likväl ej i tvifvelsmål hvarken det Gmelinska saltets tillvaro eller dess sammansättning, sådan den blifvit af Gmelin själf och Rammelsberg angifven. Tvärt om bekräftade han för sin del bådadera. Genom glödning af platinasvamp och gult blodlutsalt erhöles nämligen Quadrat lika väl som Gmelin en kaliumplatinacyanur, som befanns ega sammansättningen: PtKCy^2 .

Men kalium-föreningen var icke den enda, som var sammansatt enligt den enklare formeln. Platinacyanvätesyran, äfven om den blifvit framställd af ett salt med

¹⁾ B. Quadrat. Über einige Platincyanverbindungen. Ann. der Chem. und Pharm. 63 sid. 164.

den ofvan angifna allmänna formeln, egde alltid sammansättningen $\text{PtCy} + \text{CyH}$.
 Quadrat framställde syran af kopparsaltet och angifver reaktionen sålunda:



I vätesyran hade altså Quadrat en förening, hvarigenom han från de mera sammansatta föreningarne kunde komma öfver till salterna af formeln PtMCy^2 , en omständighet, hvaraf han också begagnade sig för framställning af magnesiumsaltet PtMgCy^2 .

På grund af dessa förhållanden uppstälde Quadrat tvänne serier af platinacyanföreningar, nämligen sådana som egde den allmänna formeln $5(\text{PtMCy}^2) + \text{CyM}$ och sådana, hvilkas sammansättning angafs af formeln PtMCy^2 . De förra benämde han de sammansatta, de senare de enkla cyanföreningarne.

De sammansatta platinacyanföreningarnes själfständiga tillvaro måste dock förefalla högst osannolik. Icke blott deras invecklade kemiska sammansättning, utan äfven deras fysiska egenskaper, som enligt Quadrats egen uppgift föga afveko ifrån de enkla föreningarnes, gjorde det fast mer troligt, att de sammansatta föreningarne icke varit något annat än de enkla i orent tillstånd. I ett kortare meddelande ²⁾, som Quadrat gjorde 1848 eller året efter det första arbetets offentliggörande, förklarade han sig misstänka, att de cyanföreningar, med hvilka han förut arbetat, varit förorenade af rodanmetaller. Icke desto mindre synes han på samma gång själf vara på det lifligaste öfvertygad om de sammansatta salternas verkliga tillvaro och uttalar den förhoppning, att han "snart skall kunna visa, på hvilket sätt salterna af formeln $\text{Pt}^5\text{M}^6\text{Cy}^{11}$ bildas."

När han därför år 1849 återkommer till ämnet, fasthåller han sin ursprungliga åsigt ³⁾. Han är dock icke håller nu i tillfälle att lämna någon fullständigare redogörelse för framställningen af de sammansatta salterna. Han hade i stället kommit att denna gång uteslutande sysselsätta sig med de enkla. Sedan han nämligen iakttagit ett särdeles enkelt sätt, hvarpå han förmedelst ihållande kokning och upprepad kristallisation af föreningen $\text{Pt}^5\text{K}^6\text{Cy}^{11}$ kunde komma öfver till saltet PtKCy^2 , begagnade han sig af det sålunda erhållna Gmelinska saltet såsom utgångspunkt och framställer enligt samma metod, som användes vid de sammansatta platinacyanföreningarnes beredning, de enkla föreningarne af kalium, natrium, kalcium, barium, magnesium och koppar. Härmed anser han sig hafva fullständigt ådagalagt det

²⁾ B. Quadrat. Notiz über die Platincy anverbindungen. Ann. der Chem. und Pharm. 65 sid. 249.

³⁾ B. Quadrat. Über die einfachen Platincy anverbindungen. Sitzungsber. der Wiener Akad. math.-naturw. Cl. III. sid. 10 (1849); Ann. der Chem. und Pharm. 70 sid. 300.

berättigade i den af honom gjorda indelningen af platinans cyanföreningar. Möjligen kunde det dock af dessa föreningar gifvas ännu andra grupper än de båda, som han hade uppställt. Resultatet af hans fortsatta arbeten kunde därför sammanfattas i följande Quadrats egna ord: "Jag är af den åsigten, att icke två, utan ännu flere serier af platinacyanföreningar existera." Detta hindrade dock ej, att flere framstående kemister nu liksom förut egde en motsatt åsigt.

Redan före offentliggörandet af Quadrats senast omnämnda afhandling hade Laurent ⁴⁾ undersökt de Quadratska salterna och funnit dem samtliga till sin sammansättning vara analoga med det Gmelinska kaliumsaltet. Till samma resultat kom sedermera Gerhardt ⁵⁾ och flere med honom. Schrötter ⁶⁾, som försökte åstadkomma en systematisk uppställning af samtliga då kända cyandubbelsalterna, fann i sitt system plats äfven för Quadrats sammansatta platinacyanföreningar. Då han emellertid på experimentell väg ville ådagalägga deras berättigande, kom äfven han till ett negativt resultat.

Intresset för platinacyanföreningarnes studium tyckes därpå för någon tid hafva upphört. Under första hälften af 1850-talet förekomma om dem blott ett par mindre meddelanden. Så omnämde Wertheim ⁷⁾ 1850, att han af kinin framställt de salter, som motsvarade kaliumplatinacyanuren och klorkalium-platinacyaniden. Men då detta endast skett i afsigt att utröna kininens sammansättning, åtföljes detta meddelande icke af någon beskrifning öfver de framställda salterna. Buckton ⁸⁾ visade 1851, att den cyanförening, som af Reiset framstälts af platodiammin och cyanvätesyra och af honom betraktats såsom platosammincyanid $PtH^3N.Cy$, äfven kunde erhållas, om cyanvätesyran ersattes af cyan. Den förening, hvilken i ena som i andra fallet bildades, var dock icke platosammincyanid utan en med denna isomer kropp, nämligen platodiamminplatinacyanur $PtH^6N^2.PtCy^2$.

Ingen af de båda sistnämnda författarne vidrörde striden angående de Quadratska salterna. Denna strid upptogs först 1855 af Schafarik ⁹⁾, som för alltid kan

⁴⁾ Jahresb. von Liebig und Kopp f. 1847 und 1848 sid. 484.

⁵⁾ Jahresb. von Liebig und Kopp f. 1849 sid. 303.

⁶⁾ A. Schrötter. Über die Betrachtungsweise der Doppelverbindungen des Cyans. Sitzungsab. d. Wiener Akad. math.-naturw. Cl. II. sid. 316 (1849).

⁷⁾ Th. Wertheim. Über die Constitution einiger Alkaloide. Ann. der Chem. und Pharm. 73 sid. 208.

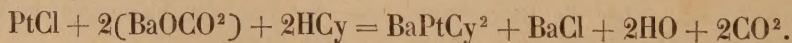
⁸⁾ G. B. Buckton. Über das Verhalten des Diplatosamins zu Cyan. Ann. der Chem. und Pharm. 78 sid. 328.

⁹⁾ A. Schafarik. Über die Cyanverbindungen des Platins. Sitzungsab. d. Wiener Akad. math.-naturw. Cl. XVII. sid. 57 (1855); Journ. f. prakt. Chem. 66 sid. 385.

sågas hafva afgjort den samma. Schafarik riktade ej kännedomen om platinacyanföreningarna med upptäckten af några nya salter; däremot var hans granskning af de redan bekanta platinadubbelcyanurerna så grundlig, att hans arbete ännu kan anses såsom det mest betydande, som om dem blifvit utgifvet. Han vände sig sålunda med sin kritik i första rummet emot de Quadratska undersökningarne och gjorde med afseende på dem till sin hufvuduppgift att pröfva rättmätigheten af den fördelning uti "enkla" och "sammansatta" platinacyanföreningar, som Quadrat hade uppställt. För detta ändamål framställde han samma salter som Quadrat och använde härvid de metoder, hvaraf denne begagnat sig. Han måtte dock använda hvilken metod som helst, han kunde dock icke erhålla andra platinacyanurföreningar än sådana, som voro sammansatta enligt formeln MPtCy^2 , hvarför han också kommer till det resultat, att de af Quadrat uppställda "sammansatta" platinacyanföreningarna icke existera.

Utaf alla de iakttagelser, som Schafarik för öfrigt gjorde, anser jag mig endast böra framhålla, att han ådagalade lämpligheten att såsom utgångspunkt för platinacyanurföreningarnes framställning begagna bariumplatinacyanur i stället för kaliumsaltet, som hittills oftast varit för detta ändamål användt. Dels kristalliserade nämligen det förre vida bättre än det senare och kunde därför lättare erhållas i rent tillstånd, dels vore också den dubbla sönderdelningen emellan metallernas sulfater och karbonater samt bariumsaltet en bekväm och säker väg att erhålla de öfriga platinacyansalterna. Sättet för bariumplatinacyanurens framställning var dock ingalunda enkelt. Först måste nämligen kaliumsaltet beredas af platinaklorur och cyankalium, kaliumsaltet därpå fällas med kopparsalt och slutligen kopparplatinacyanuren behandlas med barythydrat. Schafariks nyssnämnda iakttagelse blef därför först då riktigt användbar, när Weselsky följande året fann en ny metod för erhållande af bariumplatinacyanuren.

Weselsky ¹⁾ framställde detta salt på följande sätt: platinaklorur och kolsyrad baryt blandades omsorgsfullt, till blandningen sattes vatten, som upphettades nära till kokning, under det att cyanväte inleddes. Bariumplatinacyanuren bildas härvid enligt följande reaktionsformel:

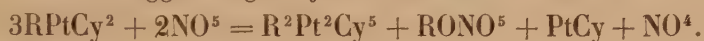


De öfriga dubbelcyanföreningarne erhållas af bariumföreningen och svafvelsyradt eller kolsyradt salt genom dubbel sönderdelning. Af sådana metaller, hvilkas svaf-

¹⁾ P. Weselsky. Über einige neue, der Formel $\text{R}^2\text{Pt}^2\text{Cy}^5$, $n\text{HO}$ entsprechende Platinacyanverbindungen, ferner über rothes $\text{HPtCy}^2, 5\text{HO}$ und gelbes $\text{MgPtCy}^2, 6\text{HO}$. Journ. f. prakt. Chem. 69 sid. 276.

velsytrade eller kolsytrade salter äro olösliga, kunna de dock ej på denna väg beredas. I detta fall går man därför lämpligast till väga på sådant sätt, att först platinacyanvätesyran ur bariumplatinacyanuren framställes med svafvelsyra, och vätesyran därpå mättas med kolsyradt salt af de ifrågavarande metallerna. Att för samtliga dubbelcyanurernas erhållande använda den direkta metoden att med cyanvätesyra behandla det kolsytrade saltet, uppslammadt i vatten till samman med platinaklorur, låter sig naturligtvis göra, men är af det skäl mindre lämpligt, att de samtidigt bildade kloriderna merendels icke utan stor svårighet låta afskilja sig från cyanföreningarne.

Efter denna redogörelse, som hufvudsakligen i praktiskt afseende eger sitt stora intresse, öfvergår Weselsky till det egentliga föremålet för sina undersökningar, till frågan om salpetersyrans inverkan på platinans dubbelcyanurer. Han kommer härvid till det resultat, att salpetersyran i likhet med klor och brom, såsom Knop förut ådagalagt, eger förmågan att öfverföra cyanurerna uti seskvicyanurer. Reaktionen skulle härvid försiggå enligt följande schema:



På denna väg framställde Weselsky seskvicyanurföreningarne af *kalium*, *ammonium*, *litium* och *magnesium* och fann, att den förstnämnda var identisk med den af Knop framställda. Föreningarne kristalliserade i kopparröda nålar. Om magnesiumsaltets utseende lämnas dock ingen upplysning.

De analyser, som Weselsky å salterna verkställde, stämde i det hela taget öfver ens med formlerna, likväl icke fullständigt. Ett större fel vidlåder dock dessa undersökningar på den grund, att han icke als bestämde cyanhalten. Vid sådana föreningar som de ifrågavarande, där halten af cyan var det, som uteslutande skilde dem ifrån de närstående, hade det likväl varit af största vikt att utröna mängden af just denna beståndsdel. Läger man slutligen härtill, att magnesiumföreningen, såsom Weselsky själf anmärker, lämnade kristaller af skiljaktigt utseende²⁾, hvarför han också uttalar den förmodan, "att det gifves flere leder mellan den lägsta och den högsta cyanföreningen", så torde det icke kunna anses alt för vågadt att

²⁾ Weselsky erhöll bland andra äfven kristaller med grön metallglans på vissa ytor och violett på andra. Enligt analysen utgjordes de hufvudsakligen af magnesiumplatinacyanur. De egendomliga färgerna tillskrifver han en mycket liten inblandning af "magnesiumplatinacyanid." Liknande sammetsartade kristaller, som i påfallande ljus voro gröna, i genomgående violetta, har jag erhållit vid magnesiumplatinacyanurens behandling med jod. En otroligt liten mängd jod är tillräcklig att åstadkomma färgförändringen.

uttala det påståendet, att de af Weselsky framställda seskvicyanurföreningarnas sammansättning icke är fullt säkert fastställd.

Några smärre meddelanden rörande platinacyanföreningarne gjordes därpå af Thann, Werther och Czudnowicz.

Thann ³⁾ framställde 1858 *platinacyanetyl* genom att inleda torkad klorvätegas i en alkohol-lösning af platinacyanvätesyra. Denna förening, som af vatten sönderdelas i alkohol och platinacyanvätesyra, eger dock större intresse för kunskapen om cyanetyl och dess reaktioner än för kännedomen om platinans cyanföreningar. Af Thanns iakttagelser torde därför här endast den böra omnämnas, att han genom platinacyanetylens behandling med ammoniak kunde erhålla en kropp, som visade sig vara platodiamminplatinacyanur.

År 1859 gjorde Werther ⁴⁾ ett par rättelser med afseende på magnesiumplatinacyanurens vattenhalt, som han bestämde till 7 atomer för det röda saltet och 5 för det gula, då däremot Weselsky antagit 6 för det senare och Schafariks analyser lämnade det ofgjordt, om det förras vattenhalt var 6 eller 7 atomer.

Czudnowicz ⁵⁾, som 1860 studerade cerens och lantanens salter, framställde också platinacyanföreningarne af dessa båda metaller.

Sistnämnda år utgaf Hadow ⁶⁾ ett ganska betydande arbete, som hufvudsakligen sysselsatte sig med de af Knop och Weselsky framställda, såsom "platinaseskvicyanurer" uppfattade salterna. Han visade med goda och väl grundade skäl, att dessa salter icke kunde vara sammansatta enligt formeln $R^2Pt^2Cy^5$. Med antagande af denna formel kunde det nämligen icke förklaras, att salterna egde förmågan att utdrifva jod ur jodkalium. Icke håller låte härmed det förhållandet förena sig, att man vid salternas reduktion med alkali icke kunde påvisa bildningen af cyankalium. De af Hadow verkställda analyserna ådagalade dessutom, att förhållandet mellan cyan, platina och den elektropositiva metallen i de så kallade seskvicyanurföreningarne alltid var det samma som i cyanurerna. Sedan sålunda den gamla formeln och med den också den gamla benämningen befunnits förkastlig, gifver Hadow

³⁾ K. v. Thann. Über das Platincyanäthyl. Journ. f. prakt. Chem. 75 sid. 190; Ann. der Chem. und Pharm. 107 sid. 315.

⁴⁾ G. Werther. Notiz über Magnesiumplatinacyanur. Journ. f. prakt. Chem. 76 sid. 186.

⁵⁾ C. Czudnowicz. Beiträge zur Kenntniss der Ceroxydulverbindungen samt Beiträge zur Kenntniss der Lanthanoxydsalze. Journ. f. prakt. Chem. 80 sid. 16 och 31.

⁶⁾ E. A. Hadow. Sur la composition des platini-cyanures. Repert. de Chim. pure II. sid. 220; Jahresb. von Kopp und Will f. 1860 sid. 226. I båda dessa tidskrifter förekomma dock blott smärre utdrag. Själfva originalarbetet, som varit infördt i Chem. Soc. Qu. J. XIII, har jag icke haft att tillgå.

de ifrågavarande salterna, i händelse klor medverkat till deras framställning, namnet kloroplatinocyankyanföreningar⁷⁾) och tilldelar dem formeln $\bar{5}\text{KPtCy}^2 + \text{KPtCy}^2\text{Cl}$ ⁸⁾). Denna formels berättigande anser han bevisad genom följande iakttagelser. Om man behandlar KPtCy^2 med öfvermangansyradt kali och saltsyra, upptages klor och KPtCy^2Cl bildas. Till 6 ekvivalenter KPtCy^2 behöfvas naturligtvis då 6 ekvivalenter Cl. Men användes kloroplatinocyankalium i stället för KPtCy^2 , behöfvas endast $\bar{5}$. Den 6:te ekvivalenten måste därför redan finnas upptagen i klorosaltet. Vidare är det tydligt, att om kloroföreningen är ett dubbelsalt af $\bar{5}\text{KPtCy}^2$ och KPtCy^2Cl , måste den kunna erhållas, om dessa båda salter lösas till samman i det förhållande, som af formeln angifves. Detta eger också verkligen rum. Hadow erhöll på denna väg kloroplatinocyankalium, som visade sig till sina egenskaper identiskt med Knops "kaliumplatinaseskvicyanur." De af Weselsky genom cyanurernas behandling med salpetersyra framställda salterna skulle i öfverensstämmelse med denna uppfattning erhålla formeln $\bar{5}\text{RPtCy}^2 + \text{RPtCy}^2\text{NO}^6$, liksom ock en ny serie af salter, af hvilken Hadow själf erhöll kaliumsaltet genom att behandla KPtCy^2 med svafvelsyra och blysuperoxid, skulle ega sammansättningen $\bar{5}\text{RPtCy}^2 + \text{RPtCy}^2\text{SO}^4$.

Martius⁹⁾) utgaf samma år som Hadow, men, såsom det synes, utan kännedom om den senares arbeten, en redogörelse för sina studier öfver platinametallernas cyanföreningar. Han hade visserligen närmast gjort till sin uppgift att undersöka cyansalterna af Iridium och Osmium. Dock sakna hans undersökningar äfven med afseende på platinasalterna icke iakttagelser af vikt.

Kaliumplatinacyanur beredes enligt Martii uppgift både enkelt och säkert på följande sätt. Platinasalmiak uppslammas i vatten och behandlas med kalihydrat vid 400° . En koncentrerad lösning af cyankalium tillsättes därpå, och det hela kokas, så länge ännu ammoniak bortgår. Metoden liknar mycket en annan, som blifvit af Meillet¹⁾) föreslagen, enligt hvilken kaliumplatinacyanuren beredes af platinaklorid och cyankalium. Ingendera metoden, Martii lika litet som Meillets, torde dock, sedan Weselskys blifvit bekant, förtjäna att komma till användning.

7) "Klorkalium-platinacyaniden" benämnes af Hadow perkloroplatinacyankalium.

8) Att ekvivalentförhållandet mellan de båda i dubbelsaltet ingående närmare beståndsdelarne är det samma som i Quadrats "sammansatta" salter, torde må hända förtjäna att påpekas, ehuru denna omständighet antagligen kan anses endast såsom en tillfällighet.

9) C. A. Martius. Über die Cyanverbindungen der Platinmetalle, Inauguraldissertation, Göttingen 1860. I utdrag förekommer afhandlingen i Ann. der Chem. und Pharm. 117 sid. 357 samt i Jahresb. von Kopp und Will f. 1860 sid. 230.

1) Meillets arbete öfver platinans cyanföreningar har jag icke haft tillfälle att närmare studera. Det finnes infördt i N. Journ. de Pharm. T. III.

Af mera betydelse voro Martii iakttagelser rörande de dubbelföreningar, som platinadubbelcyanurerna ingå med hvarandra. Han framställde af dem ganska många och fann, att de alla egde mycket vackrare färger än de enkla föreningarne. Om därför ett platinacyansalt är förorenadt af ett annat, eger det en annan och vackrare färg än i rent tillstånd. Ifrån denna omständighet skulle det då vara möjligt att hämta en förklaring, hvarför Quadrats "sammansatta" salter, som antagligen icke varit fullt rena, kunnat ega andra fysiska egenskaper än de "enkla", ett förhållande, hvarpå Quadrat själf lade mycken vikt.

Jämte dessa dubbelföreningar framställde Martius *cinkonin-*, *kadmium-* och *blyplatinacyanurerna* samt af den sistnämnda genom behandling med salpetersyra ett salt, som han själf benämde "*blyplatinaseskvcyanid*", men som ganska säkert, i öfverensstämmelse med Hadows uppfattning af hithörande salter, bör anses såsom ett dubbelsalt mellan blyplatinacyanuren och dennas förening med salpetersyra. I detta hänseende förtjänar ihågkommas, att Martii egna analyser, efter hvad han själf beklagar, icke hade kunnat bringas i full öfverensstämmelse med formeln för en seskvcyanid. Till de förut kända reaktionsmedlen, genom hvilka cyanurerna kunde öfverföras i så kallade "seskvcyanurer" ("seskvcyanider" Martius), lade Martius några nya, nämligen klorsyradt och kromsyradt kali, blysuperoxid och jod.

Bland det utmärkande för platinacyanföreningarne förtjänar i första rummet framhållas deras förmåga att kristallisera i tydliga och väl utbildade kristaller, som dessutom, hvad cyanur- och "seskvcyanur"-salterna angår, oftast visa en starkt framträdande di- och tri-kroism. Också har vid dessa föreningars beskrifning den fysiska sidan städse blifvit med förkärlek framhållen och har dessutom särskildt blifvit studerad af Rath, Haidinger, Gottlieb och Schabus. Ett mindre, rent kristallografiskt arbete utgafs 1872 af en Svensk vid namn Carlson²⁾, som i detta bestämde *yttriums*, *erbioms*, *toriums* och *didyms* af Cleve³⁾ och Höglund³⁾ framställda platinacyansalter. De trenne förstnämnda befunnos tillhöra det rombiska, det sistnämnda det monokliniska systemet.

Såsom af föregående framställning synes, hafva undersökningarne rörande platinans cyanföreningar icke varit få. De hafva dock företrädesvis omfattat platinadubbelcyanurerna och de så kallade seskvcyanurerna. Det af Knop och Schnerdmann framställda saltet "platinacyanid-klorkalium" har däremot icke ådragit sig

²⁾ S. Carlson. Kristallografiska Bidrag. I. Stockholm 1872.

³⁾ P. T. Cleve och O. M. Höglund. Om yttrium- och erbium-föreningar. Sv. Vet. Akad. Handl. 1872.

något intresse, förrän Blomstrand ⁴⁾ 1869 riktade uppmärksamheten på denna förening. Han inskränkte sig då till uppställande af saltets rationella formel. Blomstrand, som uppfattar dubbelcyanaltern lika väl som metallammoniakföreningarne såsom kopplade föreningar och därigenom förklarar dessa föreningars egendomliga beständighet, jämför platinadubbelcyanurerna med Reisets första bas och "platina-cyanid-klorkalium" med Gros' bas. Bättre än ord tala i detta hänseende form-lerna. Reisets bas skrives $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}^3.\text{NH}^3.\text{Cl} \\ \text{NH}^3.\text{NH}^3.\text{Cl} \end{smallmatrix}$, kaliumplatinacyanur $\begin{smallmatrix} \text{K.Cy.Cy} \\ \text{K.Cy.Cy} \end{smallmatrix} \text{Pt}$, Gros'

bas blir $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}^3.\text{NH}^3.\text{Cl} \\ \text{NH}^3.\text{NH}^3.\text{Cl} \end{smallmatrix}$ "platinacyanid-klorkalium" $\begin{smallmatrix} \text{K.Cy.Cy} \\ \text{K.Cy.Cy} \end{smallmatrix} \text{PtCl}^2$. Klart är, att en-

ligt denna uppfattning det sistnämnda saltet blir någonting helt annat, än det förut varit. Klor blir ej bunden vid kalium utan vid platina, hvilken metall genom klorens upptagande öfvergår från 2- till 4-atomig, cyan blir ej ensamt bunden vid platina, utan sammanbinder såsom kopplad dicyan platinan med kalium. Saltet blir med ett ord klorplatincyankalium.

I ett år 1874 utgifvet arbete ⁵⁾ återkommer Blomstrand till denna uppfattning af cyandubbelsaltern, hvilken han närmare utvecklar, i det han jämför dem med de salpetersyriga dubbelsaltern och några andra dubbelföreningar, hvilkas egenskaper icke låta förklara sig utan under förutsättning, att kväfvat, som i de enkla salterna rätteligen bör antagas ega samma atomvärde som i ammoniak eller vara 3-atomigt, i de sammansatta anses 5-atomigt. Alla dessa föreningar bevisa således den mycket omtvistade åsigten om elementens *växlande* mättningskapacitet.

Mest bevisande äro i detta hänseende platinans dicyanföreningar. Exempel på växlande atomvärde kunna här hämtas lika väl från platinan som från kväfvat i dicyanen. Platin- och plato-cyanföreningarne visa nämligen, att platinan, som i de senare är 2-atomig, i de förra lika bestämdt uppträder 4-atomig. På grund af det intresse, som i detta hänseende särskildt tillkommer platinföreningarne, har Blomstrand framställt några andra salter af samma serie, till hvilken klorplatincyankalium hör, nämligen *kalium-, barium-, zink-, mangan-, koppar- och bly-salterna* samt *brom-platincyannvätesyran*. De befunnos alla vara väl karakteriserade kemiska föreningar, som, äfven fränsedt det speciella teoretiska intresse, som vid dem var fäst, mycket väl kunde förtjäna att närmare studeras.

⁴⁾ C. W. Blomstrand. Die Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869. Sid. 331.

⁵⁾ C. W. Blomstrand. Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs. Journ. f. prakt. Chem. III. sid. 186.

Då Prof. Blomstrand icke själf haft tillfälle att fullfölja dessa undersökningar, har han åt mig öfverlåtit att fortsätta de samma. I följd häraf har jag i denna afhandling hufvudsakligen kommit att behandla platinidecyanföreningarne⁶⁾. Endast tillfälligtvis har jag därjämte kommit att undersöka ett och annat af de närstående plato-platinidsalterna. Det är mig en kär pligt att tillstå, det dessa arbeten blifvit understödda af Prof. Blomstrands välvilliga råd och upplysningar.

Innan jag öfvergår till de af mig framställda salternas beskrifning, anser jag mig böra nämna något om sättet för deras analyserande. Knop analyserade "seskvicyanuren" genom glödgnung med salmiak. Samma metod begagnade han vid analys af "platinacyanid-klorkalium." Vid bestämning af klorean använde han dock här salpeter i stället för salmiak. Quadrat glödgade i allmänhet med svafvelsyra. Bildade denna syra med den elektropositiva metallen olösliga salter, ersattes den af salpetersyra. Schafarik försökte en af Bolley föreslagen metod att förstöra dubbelcyanföreningar genom upphettning med en blandning af svafvelsyrad och salpetersyrad ammoniumoxid. På grund af platinacyanföreningarnes stora beständighet befanns det dock, att denna metod, som vid ferrocyanföreningarne enligt Bolleys uppgift var god, här var mindre fördelaktig. Platinacyanuren afskildes, men lät sig endast med svårighet förbränna. Schafarik återkommer därför till den af Quadrat begagnade metoden, som han i hufvudsak använder. Weselsky följde än Knop, än Quadrat, men tyckes hysa förkärlek för den af den först nämde föreslagna analyseringsmetoden.

För analysering af de salter, hvilkas sammansättning jag haft att fastställa, har ingen af dessa metoder varit fullt användbar. Den enda, som medgifvit bestämmningen af salternas klor-, brom- eller jod-halt, och som därför i allmänhet kunnat komma i fråga, har varit Knops metod att glödga med salpeter. Alldenstund det dock vid en sådan glödgnung torde vara nästan omöjligt att förekomma förlust, förorsakad genom mer eller mindre våldsamma förpuffningar, har denna metod modifierats på sådant sätt, att saltet först glödgats med kolsyradt kali, hvarvid cyanföreningen blifvit till en stor del förstörd, samt därefter med salpeter, som då under afskiljande af metallisk platina utan våldsamhet förstört den återstående cyanen. Sedan plati-

⁶⁾ Då benämningen platinförening i så måtto är tvetydig, som den äfven ofta användes att beteckna hvilken af platinans föreningar som hälst, har jag i stället för den samma begagnat ordet platinidförening, hvilket dels förefaller mig mera språkriktigt och dels öfverensstämmer med uttrycket ferridförening. Strängt taget borde af samma skäl benämningen plato utbytas mot platino. Denna innebär dock icke någon tvetydighet och har därför såsom häfdvunnen blifvit bibehållen.

nan frånfiltrerats, har saltbildaren bestämts uti filtratet. Den elektropositiva metallen har, där detta varit möjligt, utfäلتs före glödningarne. Stundom har det dock varit nödvändigt att bestämma den genom en särskild analys. Cyan har icke särskildt blifvit bestämd, då den alltid utgjort 4 atomer på 1 atom platina. Genom detta sätt att gå till väga har jag i allmänhet uppnått tillfredsställande resultat. Där detta icke varit fallet, torde felet icke böra skrivas på metodens räkning. Metoden har dock haft ett fel af annan art, nämligen att den varit sen att utföra. De båda glödningarne med kolsyradt kali och salpeter hafva nämligen föregåtts af dessa ämnens lösning i vatten och afdunstning till *fullständig* torrhet, hvilken sistnämnda operation kräft mycken tid. Då dessutom vid glödningen hvarken platina- eller silfver-degel kunnat användas, har jag sett mig nödsakad att begagna porslinsdegel, som, i synnerhet om hettan stegrats högre än nödigt varit, af kalisalterna angripits, hvarför platinan förorenats af degelfragment. Om detta inträffat, har platinan särskildt måst renas, en omständighet, som i sin mån bidragit att göra metoden tidsödande.

De i det följande upptagna kristallografiska beskrifningarne öfver några af de viktigaste salterna hafva godhetsfullt blifvit mig meddelade af Doktor Haldor Topsøe i Köpenhamn.

I. 7) Bromplatinidecyanbarium.



Detta salt, som utgjorde utgångspunkten för de öfriga bromplatinidecyanföreningarnes framställning, beredes af brom och platocyanbarium ⁸⁾, löst i vatten. Reaktionen försiggår med lätthet. Tillsättes brom i öfverskjutande mängd, bortgår öfverskottet, tillsättes den i för liten kvantitet, uppträder antingen ensamt eller jämte den åsyftade föreningen ett dubbelsalt mellan platinid- och plato-cyanföreningarne. För öfrigt saknar det all betydelse, om vätskan är utspädd eller koncentrerad, om reaktionen eger rum i värme eller köld. Då platosaltet i lösning har en vattenklar, platinidsaltet en svafvelgul färg, kan man af den inträffande färgförändringen be-

⁷⁾ De föreningar, om hvilkas konstitution jag icke ansett mig behöfva hysa något tvifvel, hafva blifvit med nummer försedda. De öfriga har jag lämnat onumrerade.

⁸⁾ Detta salt har jag städse beredt efter Weselskys metod.

döma, i hvad mån reaktionen fortskrider. Ur lösningen afsätta sig efter afdunstning glänsande, monokroistiska, luftbeständiga kristaller af en citrongul färg. De äro lätt lösliga i vatten och alkohol, så väl absolut som utspädd. Kristallerna tillhöra kvadratiske systemet och utgöra en kombination af första och andra ordningens pyramider samt basiska planet, det senare afgjort rådande. De hafva i kristallografiskt hänseende blifvit närmare studerade af Topsøe, som öfver dem lämnat följande beskrifning:

"Saltet krystalliserer i Kombinationer henhörende til det *tetragonale System*.

$$a : c = 1 : 1.1020$$

Iagttagne Former: (001). (111). (021)

Krystallerne, der ere fuldstændig isomorfe med $\text{Ba.Cy}^4.\text{PtCl}^2$, ere firsidede, gjennemsigtige, gule Tavler; Randkanterne bestå som oftest kun af Pyramiden af 1:ste Orden; den 2:den Pyramide er stedse meget lidt udviklet.

Af Målingerne fremhæves kun følgende:

	Iagttaget.	Beregnet.
{001 : 111	52° 3'	52° 3'
{111 : 11 $\bar{1}$	75°52,5'	75°54'
111 : $\bar{1}$ 11	67°45'	67°46,5'
001 : 201	61° 8'	61° 7,5'
201 : 021	„	76°31'

Optisk enaxet, *negativ*."

Analysen:

a. 4.833 gr. salt upphettades vid 100° och förlorade härvid i vikt 0,139 gr., vid 140—150° ytterligare 0,081 gr. samt vid 180—190° 0,024 gr. Den totala förlusten i vikt utgjorde altså 0,244 gr.

b. 4,998 gr. torkades i exsickatorn öfver svafvelsyra under 14 dagar, hvarvid bortgick 0,006 gr. (antagligen hygroskopiskt vatten). 4,888 gr. sålunda torkadt salt upphettades vid 100—110° och förlorade i vikt 0,153 gr., vid 130—140° ytterligare 0,082 gr., vid 155—160° 0,005 gr., vid 200° 0,005 gr. Den totala förlusten i vikt utgjorde altså 0,245 gr.

c. 0,777 gr. salt torkades öfver svafvelsyra och afgaf 0,049 gr. vatten ⁹⁾, som åter upptogs, då saltet under en dag utsattes för fria luftens inverkan. Upphettadt vid 150—160°, afgaf det 0,102 gr. vatten.

d. 4,636 gr. vattenfritt salt, motsvarande 4,882 gr. vattenhaltigt, lämnade 0,642 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,547 gr. Pt samt 0,996 gr. AgBr, motsvarande 0,378 gr. Ba, 0,547 gr. Pt samt 0,424 gr. Br.

⁹⁾ Lufttemperaturen var vid detta tillfälle något högre än under försöket b

I procent:

Beräknadt.		Funnet.				Medium.
		<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	
Ba = 137	19,91	—	—	—	20,08	20,08
Cy = 104	15,12	—	—	—	—	—
Pt = 197	28,63	—	—	—	29,06	29,06
Br = 160	23,26	—	—	—	22,53	22,53
H ² O = 90	13,08	13,31	12,98	13,13	—	13,14
— 688	100,00					

Blomstrand, som först framställt och analyserat detta salt, utan att likväl direkt bestämma vattenhalten, har för det samma uppställt formeln Ba.Cy⁴.PtBr² + 4H²O ¹⁾. Saltets procentiska sammansättning skulle enligt den af honom meddelade analysen vara följande.

Beräknadt.		Funnet.	
Ba = 137	20,45	20,19	19,86
Cy = 104	15,52	—	—
Pt = 197	29,40	—	29,55
Br = 160	23,88	—	23,42
H ² O = 72	10,75	—	—
— 670	100,00		

Frånsedt platinabestämningen, talar dock analysen i sin helhet mest för antagande af vattenhalten 5H²O.

Bromplatinidplatocyanbarium.

Såsom det omnämndes vid redogörelsen för framställningen af föregående salt, öfvergår platosaltet vid ofullständig behandling med brom till en dubbelförening mellan plato- och platinid-salterna. Först då brom tillsättes i större mängd, öfvergår det fullständigt — *och då utan att några biprodukter bildas* — till platinidsalt. Dubbelsaltet afsätter sig i form af prismatiska kristaller, som i reflekteradt ljus äro klart speglande och blå, i genomfallande gulgröna. Från platosaltet, hvilket det mest liknar, skiljer det sig dels genom kristallernas färg, dels genom deras storlek, i det att platosaltets kristaller äro vida större än de, som erhållas af dubbelsaltet. Det visar sig för öfrigt, att saltet innehåller brom.

Med afseende på sina egenskaper förhåller sig dubbelsaltet såsom ett "seskvicyanur"-salt. Sålunda erhålles genom dubbel sönderdelning med svafvelsyradt kali motsvarande kaliumsalt, hvilket fullkomligt liknar Knops "kaliumplatinaseskvicyanur."

¹⁾ C. W. Blomstrand. Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs. Journ. f. prakt. Chem. 111 sid. 211.

Kristallerna utgöras af "fina prismor med kopparröd metallglans." Det torde här af framgå, att Knops "seskvicyanur" åtminstone *kan vara* en dubbelförening emellan plato- och platinid-salt. Att den verkligen *är* en sådan förening, därför tala jämte de af mig redan omnämnda, af Hadow framhållna skälen äfven andra, som synas mig ega icke mindre vikt.

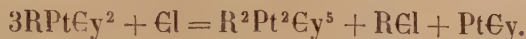
Knop och Schnedermann uppgifva, att "kaliumplatinaseskvicyanur" kan erhållas jämväl genom platosaltets behandling med kungsvatten, om detta "försigtigt användes." Däremot erhåller man "platinacyanid-klorkalium", om "seskvicyanuren" upplöses i kungsvatten, som "upphettas nära till kokning." Det är således vid den kraftigaste inverkan af kungsvatten, som "platinacyanid-klorkalium" bildas. Det vore därför att vänta, att det sistnämnda saltet vore en fullständigare omvandlingsprodukt af platosaltet än "seskvicyanuren." Med den förändrade uppfattning af "platinacyanid-klorkalium", som Blomstrand gjort gällande, kan dock detta icke längre anses vara fallet. Detta salt är enligt denna uppfattning endast en af klor och kaliumplatinacyanur uppkommen additionsprodukt, vid hvilken bildning den förut 2-atomiga platinan genom klorems upptagande öfvergått till 4-atomig. Själfva den grundläggande komplexen i kaliumplatinacyanuren, med ett ord själfva radikalen är i oförförändrad. Helt annat är däremot förhållandet med "seskvicyanuren." Såsom en seskvicyanur eger detta salt sammansättningen $2\text{KCy}^2, \text{Pt}^2\text{Cy}^6$. För dess bildning måste således en mer eller mindre genomgripande omlagring af beståndsdelarne i platinadubbelcyanurens radikal ega rum. Platinan, som i cyanuren uppträder såsom en enkel atom, måste i "seskvicyanuren" sammansluta sig till en dubbelatom o. s. v. Tvärt emot hvad man på förhand egde rätt att vänta, skulle altså, under antagande af "seskvicyanurens" existens, vid klorems (eller bromens) inverkan på kaliumplatinacyanur i första hand bildas en sönderdelningsprodukt, men däremot i andra hand — och vid fullständigare inverkan — endast en additionsprodukt! Ännu tydligare blir denna orimlighet, då man besinnar, att additionsprodukten, om utgångspunkten utgjorts af rent material, slutligen uppträder *utan att vara förorenad af några biprodukter*.

Såsom Weselsky visat, kunna "seskvicyanurer" äfven framställas genom cyanurernas behandling med salpetersyra. Den reaktion, som härvid skulle ega rum, har han uttryckt genom följande formel:



²⁾ Under det att jag i inledningen anført författarnes formler i oförändrad form, har jag däremot i det följande uti ekvivalentformlerna städse användt dubbelstrecket vid vätegruppens element.

Vore förloppet analogt vid cyanurernas behandling med saltbildarne, skulle reaktionen uttryckas sålunda:



Att denna sistnämnda formel icke är riktig, inses dock däraf, att PtCy aldrig vid denna reaktion afskiljes. Huruvida ett sådant afskiljande nödvändigt måste ega rum, då salpetersyra användes i stället för saltbildaren, därom vågar jag icke med bestämdhet uttala mig. Det synes mig dock sannolikt, att det af Weselsky iakttagna uppträdandet af platinacyanur kan bero på en delvis försiggående, fullständig sönderdelning af dubbelcyanuren och således icke eger någonting gemensamt med den reaktion, genom hvilken "seskvicyanuren" bildas.

Med alla dessa och ännu flere svårigheter är antagandet af en platinaseskvicyanur förenadt. De bortfalla däremot, om man i likhet med Hadow antager, att de föreningar, som bildas vid platinadubbelcyanurernas behandling med klor, brom etc., utgöras af dubbelsalter mellan plato- och platinid-föreningarne. Då bortfaller också det egendomliga förhållandet, att platinan, som eljest — med undantag endast af diplatindiamminen, hvars sammansättning må hända ännu ej är fullkomligt säkert afgjord — alltid uppträder såsom monoplatina, här skulle förekomma såsom en 6-atomigt verkande diplatina.

För att i någon mån kunna lämna ett bidrag till kännedomen om dessa dubbelsalter, har jag framställt och analyserat en dubbelförening mellan bromplatinid-cyanbarium och bariumplatosaltet, hvilken erhöles på följande sätt. Lika delar af de båda sistnämnda salterna löstes till samman och bragtes att kristallisera. Ur lösningen afsatte sig först kristaller af samma utseende som de, hvilka förut blifvit omnämnda såsom erhållna vid en ofullständig inverkan af brom på platosaltet. Det är dessa kristaller, som efter omkristallisering blifvit analyserade (se nedanstående analys!). Efter dessa afsätta sig andra kristaller, som visserligen vid omkristallisering bibehålla sitt utseende, men hvilkas egenskap af själfständiga kemiska föreningar må hända är mer tvifvelaktig. Så har jag iakttagit dels gulgröna kristaller, hvilka i det allra närmaste saknat det blå färgspel, som utmärker de förstnämnda, dels ock små rosettförmigt grupperade kristaller. Slutligen afsätter sig efter alla dessa former största delen af platinidsaltet i oförändrad gestalt.

Analys:

a. 0,838 gr. lämnade 0,383 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,226 gr. Ba, samt 0,349 gr. Pt.

b. 1,040 gr. upphettades vid $100-105^\circ$ och förlorade i vikt 0,135 gr., vid $140-170^\circ$ ytterligare 0,048 gr. Den totala förlusten i vikt utgjorde altså 0,133 gr.

Samma portion lämnade 0,453 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,385 gr. Pt och 0,059 gr. AgBr, motsvarande 0,267 gr. Ba, 0,385 gr. Pt och 0,025 gr. Br.

c. 0,946 gr. lämnade 0,429 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,365 gr. Pt och 0,048 gr. AgBr, motsvarande 0,252 gr. Ba, 0,365 gr. Pt och 0,008 gr. Br.

d. 0,982 gr. salt upphettades vid 170° och afgaf 0,445 gr. vatten. Saltet, hvars pulver före upphettningen var smutsigt gröngult, hade såsom vattenfritt en alldeles hvit färg.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.				
$\text{Ba.Cy}^4.\text{Pt} + 4\text{H}^2\text{O}^3)$		a.	b.	c.	d.	Medium.
Ba = 137	26,86	26,97	26,44	26,64	—	26,68
Cy = 104	20,39	—	—	—	—	—
Pt = 197	38,63	38,07	38,12	38,58	—	38,26
Br	—	—	2,48	0,85	—	1,67
$\text{H}^2\text{O} = 72$	14,12	—	15,15	—	14,77	14,96
	<u>510</u>		<u>100,00</u>			

Dessa analyser äro för litet öfverensstämmande för att kunna om det ifrågasvarande dubbelsaltets sammansättning lämna något fullt afgörande vittnesbörd. Det fordras tydligen flere och noggrannare bestämningar af bromhalten. Så ofullkomliga dessa analyser än äro, häntyda de dock med bestämdhet därpå, att den formel, som Hadow uppställt för kaliumdubbelsaltet, här icke finner sin motsvarighet. I öfverensstämmelse med denna formel skulle bariumsaltet innehålla 5,05 proc. Br, under det att analysen visar en vida mindre halt af brom, ett förhållande, som vinner ökad betydelse därigenom, att det analyserade saltet utkristalliserat i en lösning, som innehållit öfverskott af platinidsalt. Frågan om bariumplato-platinidsaltets sammansättning nödgas jag emellertid lämna of afgjord. Af fruktan att alt för mycket aflägsna mig från det egentliga föremålet för mina undersökningar, har jag icke kunnat vidare sysselsätta mig med denna och andra närbeslägtade frågors besvarande.

En hithörande reaktion anser jag mig ännu böra omnämna. Inledes salpetersyrighet i en något uppvärmd, koncentrerad lösning af bariumplatosaltet, erhållas vid afsvälning kristaller, som något erinra om dem, å hvilka ofvanstående analyser äro utförda. De förra äro liksom de senare helt små. Då jag hos olika kristaller iakttagit olika färger, vågar jag ej afgöra, hvilken färg som för den bildade föreningen är den egentligen karaktäristiska. Användes vid försöket kalium- i stället för barium-saltet, erhållas kopparröda nålar, som dock äro något olika det Knopska saltet, i det deras färg mer visar en dragning åt brunt.

³⁾ Då jag icke för plato-platinidsaltet vågat uppställa någon formel, har jag för jämförelsens skull bifogat platosaltets procentiska sammansättning.

II. Klorplatinidcyanbarium ⁴⁾.



För erhållande af detta salt hafva tvänne olika framställningssätt blifvit försökta, nämligen dels den indirekta metoden att först framställa jod- eller brom-föreningen och i den substituera jod eller brom med klor, dels den direkta genom omedelbar addition af klor till platocyansaltet. Af dessa båda metoder förtjänar den sistnämnda ett obetingadt företräde. Inledes klor i jodplatinidsaltets lösning, afskiljes joden med lätthet. Men vid slutet af reaktionen börjar joden oxideras till jodsyra, som under form af jodsyrad baryt afskiljes, under det att samtidigt bildadt klorväte gör lösningen sur och förorenar den samma. Dessa olägenheter undvikas visserligen, om man i stället för jod- väljer brom-föreningen. Dock låter bromen endast med svårighet fullständigt utdrifva sig. Klorplatinidcyanbarium, hvaraf de öfriga klorplatinidföreningarne framstälts, har därför i regeln blifvit beredt genom att inleda klor i platocyansaltets lösning. Denna bör vara varm och koncentrerad samt dessutom lämpligen innehålla något platocyansalt i olöst form. Då platinidsaltet är vida mer lösligt än platosaltet, kan den olösta delens försvinnande tjäna som bevis på en fullständigt försiggången reaktion. Om lösningen får tillfälle att under reaktionen afsvalna, uppträder stundom en grön amorf fällning, som icke blifvit analyserad, men som helt säkert utgöres af ett dubbelsalt mellan plato- och platinid-föreningarne. Vid fortsatt inledande af klor försvinner fällningen, och lösningen innehåller endast klorplatinidcyanbarium. Vätskan har nu en svagt gul färg ⁵⁾.

Ur lösningen afsätta sig efter afdunstning blekgula ⁵⁾, genomskinliga kristaller, som äro lätt lösliga i vatten ⁶⁾ och alkohol, äfven om denna är absolut. De tillhöra kvadratiske systemet och likna i allmänhet den motsvarande brom-föreningens kristaller. Det basiska planet är dock vid klorsaltet mer tillbakaträngdt och saknas stundom alldeles. Topsöes beskrifning af saltet lyder sålunda.

"Dette Salt krystalliserer i Kombinationer enhörende til det *tetragonale System*.
a : c = 1 : 1,4495.

⁴⁾ Då klorplatinidföreningarne ej blifvit så fullständigt undersökta som motsvarande bromföreningar, har jag ansett lämpligt att med afvikelse från den eljest öfliga ordningen anföra de förstnämnda efter de senare.

⁵⁾ Såsom en allmän regel gäller, att klorplatinidsalterna så väl i lösning som i fast form hafva en mindre hög färg än de motsvarande bromsalterna.

⁶⁾ Då kristallerna begjutas med varmt vatten, höres ett knistrande ljud, som må hända förorsakas däraf, att den del af kristallvattnet, som är mycket löst bunden, af värmen hastigt utdrifves(?).

Iagttagne Former: (001). (111). (201).

Krystallerne ere store, vandklare, nästen farvelöse Tavler med svag violet Fluorescens. Tavlernes Randkantflader ere en Pyramide af 1:ste Orden, hvis Polkanter afstumpes af små Flader af Pyramiden af 2:den Orden med en dobbelt så stor Hovedaxe.

Af Målingerne skal kun anføres følgende:

	Iagttaget.	Beregnet.
$\left\{ \begin{array}{l} 111 : 1\bar{1}\bar{1} \\ 111 : 001 \end{array} \right.$	$77^{\circ}31'$	$77^{\circ}42'$
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	$50^{\circ}55,5'$	$51^{\circ} 9'$
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	$66^{\circ}44'$	$66^{\circ}50'$
$001 : 201$	$60^{\circ}14'$	$60^{\circ}20'$
$201 : 021$	$75^{\circ}49'$	$75^{\circ}50'$

Krystallerne ere optisk enaxede, *negative*.⁷⁾

Analyser:

a. 1,905 gr. salt torkades öfver svafvelsyra och afgaf 0,043 gr. (2,26 proc.). 1,792 gr. af det sålunda torkade saltet, motsvarande 1,833 gr. icke torkadt salt, upphettades vid 155° och afgaf 0,229 gr. vatten (12,49 proc.) samt lämnade 0,729 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,429 gr. Ba.

b. 1,434 gr. salt torkades öfver svafvelsyra och afgaf 0,064 gr. vatten samt lämnade 0,566 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,473 gr. Pt och 0,685 gr. AgCl, motsvarande 0,333 gr. Ba, 0,473 gr. Pt. och 0,169 gr. Cl.

c. 1,412 gr. salt lämnade 0,559 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,727 gr. AgCl, motsvarande 0,329 gr. Ba och 0,180 gr. Cl.

d. 1,019 gr. salt torkades öfver svafvelsyra och afgaf 0,026 gr. vatten samt lämnade 0,402 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,236 gr. Ba.

e. 1,012 gr. salt, prässadt mellan papper, afgaf öfver svafvelsyra 0,029 gr. vatten. Då saltet därpå utsattes för fria luftens inverkan, upptog det å nyo det afgifna vattnet.

f. 0,999 gr. salt, prässadt mellan papper, torkades vid 170° och afgaf 0,143 gr. vatten.

g. 1,233 gr. salt, prässadt mellan papper, upphettades vid 180° och afgaf 0,177 gr. vatten ⁷⁾).

⁷⁾ Vattenfritt är saltet alldeles hvitt.

I procent :

Beräknadt.		Funnet.						
		<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	<i>f.</i>	<i>g.</i>	Medium.
Ba = 137	22,87	23,40	23,27	23,30	23,16	—	—	23,28
Cy = 104	17,36	—	—	—	—	—	—	—
Pt = 197	32,89	—	33,05	—	—	—	—	33,05
Cl = 71	11,85	—	11,81	12,75	—	—	—	12,28
H ² O = 90	15,03	14,75	—	—	—	14,31	14,36	14,48
	599	100,00						

Jodplatinidcyanbarium.



Jodplatinidföreningarne äro i allmänhet vida svårare att framställa än klor- och brom-föreningarne. Då de befinna sig i lösning, afgifva de samtliga jod redan vid vanlig temperatur och öfvergå småningom till platosalter under passerande af jodplatinidföreningar såsom mer eller mindre själfständiga mellanstadier. Sedan saltet afsatt sig i fast form, visar det något större beständighet. De jämförelsevis svår-lösliga jodplatinidsalterna äro därför lättast att erhålla.

För framställning af dessa föreningar har jag i allmänhet gått till väga på följande sätt. Till en varm och koncentrerad lösning af platosaltet sättes fint pulveriserad jod i öfverskott. Reaktionen försiggår synnerligen lätt. Jod upptages hastigt, och lösningen antager en mer eller mindre mörk färg. Sedan den öfverskjutande joden fränfiltrerats, afsätter saltet sig ur filtratet i mörkfärgade kristaller.

Enligt denna metod beredt jodplatinidcyanbarium erhöles såsom mörkblå, lätt-lösliga och äfven i fast form mycket obeständiga kristaller, som afgåfvo en stark lukt af jod. Alldenstund kristallerna icke kunde skiljas från moderluten, utan att sönderdelning egde rum, såg jag mig nödsakad att till analys använda ett salt, som förmedelst vidhängande moderlut var förorenadt af öfverskjutande jod. En sådan analys, som dock endast utfördes med afseende på jod och barium, visade följande resultat.

Analys:

En portion af saltet gaf 0,380 gr. Ba.O².SO² och 0,849 gr. AgJ, motsvarande 0,224 gr. Ba och 0,443 gr. J.

Då den erhållna bariummängden endast fordrar 0,445 gr. jod, är den funna jodhalten något för hög. Analysen torde dock komma formeln tillräckligt nära för att ådagalägga, att ett jodplatinidsalt af barium verkligen existerar.

III. Bromplatinidecyanväte.



Syran har framstälts af bromplatinidecyanbarium och svafvelsyra. Den kristalliserar öfver svafvelsyra i stora fyrkantiga taflor ⁸⁾, som lösas i en mycket ringa mängd vatten eller alkohol och i fria luften hastigt delikvescera. Lösningen reagerar starkt surt.

På grund af den lätthet, hvarmed syran delikvescerar, har jag ansett det nära nog omöjligt att bestämma vattenhalten hos kristallerna. Jag har därför försökt att torka syran öfver svafvelsyra, till dess vigten blef konstant, för att på detta sätt till analys erhålla ett material med konstant sammansättning. Detta har dock icke lyckats bättre, än att jag vid tvänne analyser erhållit en vattenhalt, som ena gången motsvarade 4, andra gången 7 atomer kristallvatten.

Analys:

a. 0,855 gr., utkristalliseradt ur alkohol och torkadt öfver svafvelsyra, lämnade 0,289 gr. Pt och 0,544 gr. AgBr, motsvarande 0,230 gr. Br.

b. 0,871 gr., utkristalliseradt ur vatten och torkadt öfver svafvelsyra, lämnade 0,323 gr. Pt och 0,604 gr. AgBr, motsvarande 0,256 gr. Br.

I procent:

Beräknadt.			Funnet.	Beräknadt.			Funnet.
$\text{H}^2.\text{Cy}^4.\text{PtBr}^2 + 7\text{H}^2\text{O}.$			a.	$\text{H}^2.\text{Cy}^4.\text{PtBr}^2 + 4\text{H}^2\text{O}.$			b.
H = 2	0,34	—	—	H = 2	0,37	—	—
Cy = 104	17,66	—	—	Cy = 104	19,44	—	—
Pt = 197	33,45	33,80	—	Pt = 197	36,82	37,08	—
Br = 160	27,16	26,90	—	Br = 160	29,91	29,39	—
H ² O = 126	21,39	—	—	H ² O = 72	13,46	—	—
589	100,00	—	—	535	100,00	—	—

IV. Klorplatinidecyanväte.



Denna syra har framstälts af motsvarande bariumsalt och svafvelsyra. Hon har ännu större benägenhet att delikvescera än föregående och är så löslös, att den ej kunnat erhållas i tydligt utbildade kristaller. Öfver svafvelsyra antager den fast form, men stelnar härvid till en kristallinisk massa, i hvilken de särskilda kristaller-nas form icke kunnat med bestämdhet urskiljas.

⁸⁾ I "långa nålar", i hvilken form Blomstrand erhållit syran kristalliserad, har jag aldrig sett den uppträda. Jfr Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs. Journ. f. prakt. Chem. 111 sid. 210.

Vid analyserna har jag utgått från en syra, som blifvit till konstant vigt torkad öfver svafvelsyra, och har härvid funnit vattenhalten utgöra ungefär 4 atomer. Dessa synas vid denna liksom vid föregående förening vara starkare bundna än det öfriga kristallvattnet.

Analys:

a. 1,239 gr., på uppgifvet sätt torkadt öfver svafvelsyra, lämnade 0,552 gr. Pt och 0,729 gr. AgCl, motsvarande 0,180 gr. Cl.

b. 1,340 gr., torkadt på samma sätt, lämnade 0,596 gr. Pt och 0,768 gr. AgCl, motsvarande 0,190 gr. Cl.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.		
$\text{H}^2\text{Cy}^4.\text{PtCl}^2 + 4\text{H}^2\text{O}.$		a.	b.	Medium.
H = 2	0,45	—	—	—
Cy = 104	23,32	—	—	—
Pt = 197	44,17	44,55	45,50	45,03
Cl = 71	15,92	14,53	14,50	14,52
$\text{H}^2\text{O} = 72$	16,14	—	—	—
	446			
	100,00			

V. Bromplatinidecyankalium.



Detta salt har framstälts dels genom dubbel sönderdelning af bariumsaltet och svafvelsyradt kali, dels af platocyankalium och brom. Beredt på ena eller andra sättet, afsätter sig saltet i tvänne slags kristaller, vattenfria och vattenhaltiga. De senare, som hafva en vattenhalt af $2\text{H}^2\text{O}$, bildas antagligen endast vid lägre, de förra däremot företrädesvis vid högre temperatur ⁹⁾. De vattenhaltiga vittra, de andra äro däremot såsom vattenfria luftbeständiga. De båda slagen äro därför mycket lätta att skilja från hvarandra, då de under någon tid varit utsatta för fria luftens inverkan. Men äfven de former, i hvilka de uppträda, äro mycket olika. De vattenhaltiga erhållas med lätthet såsom större och väl utbildade, blekgula kristaller, som tillhöra det trikliniska systemet och i allmänhet visa samma former, som tillkomma klor-

⁹⁾ Att vilkoren för bildningen af de båda slagen kristaller icke kunna vara mycket olika, framgår däraf, att jag sistliden vinter ur samma lösning och i samma kristallmassa ofta erhöi dem utkristalliserade om hvarandra. Nu i maj, då lufttemperaturen är högre, har jag däremot endast erhållit kristaller af vattenfritt salt.

platinidecyankalium. De vattenfria afsätta sig däremot såsom smärre, höggula, tafvelformiga kristaller. Topsöe har om de senare meddelat följande upplysningar.

”Krystallerne ere *monokliniske Kombinationer* (?).

Strågule, sexsidede Tavler, nästen alle Tvillinger, med meget smalle og utydelige Randkanter. Selve det Fladepar, efter hvilket Krystallerne ere fladtrykte, er ujämnt og krumt. Der kan således end ikke være Tale om approximative Målinger. Randkanterne synes at bestå af 2 fuldständige Pyramider, hvis Orthodiagonale Polkanter afstumpes stärkt af et Orthodoma og Orthopinakoïdet. Tages den ene af Pyramiderne som Grundform, fås på Grund af Zoneforholdet följande Former:

(001). (011). (010). (111) samt desuden, beliggende i Zonen (001). (111). og tilskärpande Grundpyramidens Midterkanter, Pyramiden (11x), hvis Indices ikke ere bestemte, da Fladerne ikke lade sig måle.

Et par fuldständig approximative Målinger have gjort följande Kantvinkelvärdier:

$$\begin{aligned} 111 : 1\bar{1}\bar{1} &= c \, 71\frac{1}{2}^\circ & 11\bar{1} : 11\bar{x} &= c \, 26\frac{3}{4}^\circ \\ 010 : 011 &= c \, 52\frac{1}{2}^\circ & 111 : 11x &= c \, 20\frac{1}{4}^\circ. \end{aligned}$$

Upphettas saltet, börjar det i närheten af 200° ¹⁾ att småningom sönderdelas och afgifva brom. Ännu vid 330° sträcker sig dock denna sönderdelning endast till en ringa del af det upphettade saltet.

Analys:

a. 4,048 gr. af det *vattenfria* saltet, prässadt mellan papper, glödgades med svafvelsyra samt lämnade 0,711 gr. Pt och $K^2.O^2.SO^2$, hvaraf Pt utgjorde 0,376 gr. Återstoden 0,335 gr. var altså $K^2.O^2.SO^2$, motsvarande 0,450 gr. K.

b. 4,467 gr. af det *vattenfria* saltet, prässadt mellan papper, lämnade 0,424 gr. Pt och 0,805 gr. AgBr, motsvarande 0,343 gr. Br.

c. 4,345 gr. af det *vattenfria* saltet, prässadt mellan papper, upphettades vid $450-470^\circ$, men afgaf endast 0,004 gr.

d. 0,327 gr. af det *vattenhaltiga* saltet, prässadt mellan papper, afgaf öfver svafvelsyra 0,024 gr. vatten.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.			Beräknadt.		Funnet.
$K^2.Cy^4.PtBr^2$.		a.	b.	Medium.	$K^2.Cy^4.PtBr^2 + 2H^2O$.		d.
K = 78,2	14,50	14,73	—	14,73	K = 78,2	—	—
Cy = 104	19,29	—	—	—	Cy = 104	—	—
Pt = 197	36,54	36,94	36,33	36,64	Pt = 197	—	—
Br = 160	29,67	—	29,39	29,39	Br = 160	—	—
539,2	100,00				H ² O = 36	6,26	6,42
					575,2		

¹⁾ Redan vid 160° börja dock spår af brom att bortgå.

VI. Klorplatinidecyankalium.

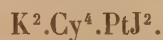


Då detta salt redan förut blifvit i rent kemiskt hänseende beskrifvet af Knop och Schnedermann samt i kristallografiskt af Naumann, anser jag öfverflödigt att här närmare redogöra för det samma. Jag vill därför inskränka mig till ett par anmärkningar rörande saltets sönderdelningsprodukter och de slutsatser, som af dessa kunna dragas för bestämmande af saltets sammansättning.

Såsom förut blifvit nämnt, uppfatta Knop och Schnedermann saltet såsom en dubbelförening mellan klorkalium och platinacyanid. Vore denna uppfattning riktig, skulle vid upphettning endast cyan (och dess sönderdelningsprodukter) kunna bortgå. Detta är ock, hvad de nämnda författarne antaga. "Vid upphettning", heter det sålunda, "utvecklar detta salt cyan och lämnar vid svagare glödgnung såsom återstod en blandning af platinacyanur och klorkalium, vid starkare glödgnung klorkalium och metallisk platina." Denna uppgift är dock ingalunda riktig. Klorplatinidecyankalium lika väl som alla de öfriga i denna afhandling beskrifna platinidsalterna afgifva i första sönderdelningsstadiet saltbildaren. Cyanens afgifvande torde däremot böra tillskrifvas dels saltbildarens sönderdelande inverkan på cyandubbelsaltets elektropositiva del, dels — vid högre temperatur — cyanplatinans sönderdelning. Förloppet vid saltets upphettning anser jag därför vara följande. Först afgifves klor. Denna dels bortgår, dels sönderdelar dieyanen under bildning af klorkalium och cyan samt platinacyanur. Vid högre temperatur förstöres slutligen äfven platinacyanuren.

Ett anställdt försök har visat, att saltet först vid 250° börjar sönderdelas.

VII. Jodplatinidecyankalium.



Detta jodsalt erhålles i jämförelse med de öfriga tämligen lätt. Vid dess framställning går man lämpligen till väga på det sätt, för hvilket närmare redogjordes vid jodplatinidecyanbarium. Då saltet, sedan det en gång afsatt sig, är luftbeständigt, men däremot i lösning jämte vattenångorna afgifver jod, är det vid saltets beredning af vigt, att lösningen från början är tillräckligt koncentrerad. Saltet ²⁾ erhålles i

²⁾ Om jodplatinidsaltet får tillfälle att afgifva jod, hvilket alltid inträffar, då en lösning af saltet får småningom afdunsta, eller om platosaltet icke fullständigt mätts med jod, erhålles ett för sitt sätt att kristallisera ganska egendomligt salt, som antagligen utgöres af en dubbelförening mellan plato- och platinid-saltet. Dess kristaller utgöras nämligen af fina,

mörkvioletta, tunna, tafvelformiga, luftbeständiga kristaller af kvadratisk form. Pulvret är chokoladbrunt.

Vid upphettning började saltet afgifva jod i närheten af 405° . Joden kunde dock ej fullständigt utdrifvas, icke ens efter flere timmars upphettning vid 200° . Detta och liknande försök tyckas antyda, att en del af saltbildaren — må hända den som ingår i dubbelföreningarne mellan plato- och platinid-salterna — är fastare bunden än den öfriga.

Analys:

a. 0,980 gr. lämnade 0,342 gr. Pt och 0,749 gr. AgJ, motsvarande 0,389 gr. J.

b. 0,682 gr., glödgadt med svafvelsyra, lämnade 0,209 gr. Pt och 0,188 gr. $K^2.O^2.SO^2$, motsvarande 0,085 gr. K.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.		
		a.	b.	Medium.
K = 78,2	12,35	—	12,47	12,47
Cy = 104	16,43	—	—	—
Pt = 197	31,11	31,84	30,65	31,25
J = 254	40,11	39,69	—	39,69
	<u>633,2</u>			<u>100,00</u>

VIII. Bromplatinidecyanammonium.

$Am^2.Cy^4.PtBr^2$.

Saltet har blifvit beredt af bariumsaltet och svafvelsyrad ammoniumoxid. Det har erhållits endast såsom vattenfritt salt. Det afsätter sig dels i linsformiga kristaller, dels i mycket tydligt utbildade prismor, dels slutligen i taflor. Topsöe har meddelat följande.

"Krystallerne ere *trikliniske Kombinationer*.

Iagttagne Former: (100). (040). (110). ($\bar{1}01$).

Krystallerne ere guldgule, hyppigst tavleformige. Blandt Formerne er Fladeparret (400) stedsse stærkest udviklet, men er tillige så krumt, at Krystallerne hyppigt blive

gulhvita, mosslika bildningar, som stundom afsätta sig på afdunstningskärlets både yttre och inre sida, utskjutande från båda till en ganska anseelig höjd. Dylika mosslika former har jag äfven iakttagit vid klor- och brom-dubbelsalterna, ehuru de bekanta kopparröda föreningarne här tyckas företrädesvis bildas.

Dessa bildningar likna ett af Hadow beskrifvet salt — "*oxysulfoplatinocyankalium*" — som erhöles genom behandling af kaliumplatinacyanur med blysuperoxid och svafvelsyra.

fuldständig lindseformige. På de firsidede Tavler optræde da de andre Formers Flader som små Randkanter.

Tvillingdannelsen hyppig: Omdrejningsaxe Normalen til (100) som selv er Sammensætningsflade. Indspringende Vinkler iagttages mellem $(\bar{1}01), : (\bar{1}01),$ og $(010), : (010),$, nemlig:

	Iagttaget.	Beregnet.
$(010)' : (010)'' = 22^{\circ}44'$		$22^{\circ}40'$
$(\bar{1}01)' : (\bar{1}01)'' = 22^{\circ}23,5'$		$22^{\circ}24'$

Resultatet af Målingerne er følgende:

	Iagttaget.	Beregnet.
$\left\{ \begin{array}{l} *010 : 110 \\ 110 : 100 \\ 010 : \bar{1}00 \end{array} \right.$	$46^{\circ}50'$,, ,,	$46^{\circ}50'$ $54^{\circ}30'$ $78^{\circ}40'$
$\left\{ \begin{array}{l} 001 : 110 \\ 001 : \bar{1}\bar{1}0 \\ 001 : 100 \end{array} \right.$	$85^{\circ}11'$ $94^{\circ}53,5'$,,	$85^{\circ}9'$ $94^{\circ}51'$ $78^{\circ}48'$
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}01 : \bar{1}00 \\ *001 : \bar{1}01 \end{array} \right.$	,, $46^{\circ}45'$	$54^{\circ}27'$ $46^{\circ}45'$
$\left\{ \begin{array}{l} 001 : 0\bar{1}0 \\ 001 : 010 \end{array} \right.$	$85^{\circ}47'$ $94^{\circ}19'$	$85^{\circ}52'$ $94^{\circ}8'$
$\left\{ \begin{array}{l} 0\bar{1}0 : \bar{1}01 \\ 010 : \bar{1}01 \end{array} \right.$	$94^{\circ}53'$ $85^{\circ}0,5'$	$94^{\circ}56'$ $85^{\circ}4'$
$*\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}01$	$68^{\circ}50'$	$68^{\circ}50''$

Analysen:

a. 0,784 gr. salt, præssadt mellem papper, gaf 0,342 gr. Pt och 0,580 gr. AgBr, motsvarande 0,247 gr. Br.

b. 0,878 gr. upphettades vid 400° och förlorade i vigt endast 0,004 gr. Vid högre temperatur sublimerade AmBr och afsatte sig såsom ett hvitt öfverdrag i den kallare delen af upphettningsröret.

c. 0,724 gr. ställes öfver svafvelsyra för att torkas, men förlorade icke i vigt.

I procent:

	Beräknadt.	Funnet.
		a.
Am = 36	7,24	—
Cy = 104	20,93	—
Pt = 197	39,64	39,95
Br = 160	32,19	31,63
	497	100,00

IX. Klorplatinidcyanammonium.



Framställes af motsvarande bariumsalt och svafvelsyrad ammoniumoxid. Kristallerna äro väl utbildade och vid vanlig temperatur luftbeständiga. Utsatta för något högre temperatur, såsom då kristallerna beröras med handen, afgifva de vatten och antaga ett vittradt utseende. Topsöe lämnar följande beskrifning.

"Krystallerne ere *monokliniske Kombinationer*.

a : b : c = 1,6541 : 1 : x. ac = 69°33'.

Iagttagne Former: (001). (100). (110).

Krystallerne ere vandklare, nästen farvelöse — dog med et grønligt Skjær — Tavler eller Søjler, stedse langstrakte efter Symmetriaxen. Da der ikke er iagttaget Former, hvis Flader skjære Hovedaxen, har dennes Længde ikke kunnet bestemmes.

Af Målingerne anføres:

	Iagttaget.	Beregnet.
001 : 100	69°33'	69°33'
100 : 110	60°25,5'	60°25,5'
001 : 110	79°56'	80° 4'."

Analysér:

a. 0,430 gr. upphettades vid 400° och afgaf 0,035 gr. vatten. Vid fortsatt upphettning, ökad till 435—450°, kunde ingen förlust i vikt vidare iakttagas.

b. 0,974 gr. salt, prässadt mellan papper, torkades öfver svafvelsyra och afgaf härvid 0,080 gr. vatten samt lämnade 0,424 gr. Pt och 0,603 gr. AgCl, motsvarande 0,449 gr. Cl.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.		
		a.	b.	Medium.
Am = 36	8,11	—	—	—
Cy = 104	23,42	—	—	—
Pt = 197	44,37	—	43,53 ³⁾	43,53
Cl = 71	15,99	—	15,30 ³⁾	15,30
H ² O = 36	8,11	8,14	8,21	8,18
	444			100.00

³⁾ Vid saltets glödning egde en mindre förlust rum.

X. Bromplatinidcyanstrontium.



Detta salt framställdes af platocyanstrontium ⁴⁾ och brom. Det kristalliserar i stora, gula, rombiska taflor, som tämligen lätt vittra.

Analys:

a. 0,968 gr. salt, prässadt mellan papper, gaf 0,272 gr. $\text{Sr.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,129 gr. Sr och 0,285 gr. Pt.

b. 1,250 gr. salt, prässadt mellan papper, upphettades i närheten af 200° och förlorade i vikt 0,232 gr., hvarvid det antog en röd färg. Samma portion lämnade 0,343 gr. $\text{Sr.O}^2.\text{SO}^2$, 0,369 gr. Pt samt 0,698 gr. AgBr, motsvarande 0,164 gr. Sr, 0,369 gr. Pt samt 0,297 gr. Br.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.		
		a.	b.	Medium.
Sr =	87,5	12,97	13,33	13,12
Cy =	104	15,42	—	—
Pt =	197	29,21	29,44	29,52
Br =	160	23,72	—	23,76
H ² O =	126	18,68	—	18,56
	674,5	100,00		

Jodplatinidplatocyanstrontium.



Försöker man att enligt den vid jodplatinidcyanbarium angifna metoden framställa jodplatinidföreningen af strontium, erhålles ett väl karakteriseradt salt, som afsätter sig i metallglänsande, grönt skimrande, fyrsidiga prismor, hvilka på midten gemenligen visa en ringa uppsvällning. Kristallerna äro jämförelsevis ganska beständiga. I fria luften afgifva de dock småningom jod och antaga en blyertsgrå färg. För öfrigt låta deras yttre egenskaper förmoda, att de utgöra en fullt själfständig kemisk förening.

Det har emellertid visat sig, att denna förening icke är ett platinid- utan ett platinidplato-salt, för hvilket ofvanstående formel otvunget låter härleda sig af den utförda analysen. Föreningen innehåller altså på samma halt af platinidsaltet en dubbelt så stor mängd platosalt som det af Hadow analyserade kaliumsaltet, hvilket han tilldelar formeln: $5\text{KPtCy}^2 + \text{KPtCy}^2\text{Cl} + 21\text{HO}$.

⁴⁾ Beredd af kolsyrad strontian, platinaklorur och cyanväte — enligt Weselskys metod.

Analys:

0,711 gr. lämnade 0,176 gr. $\text{Sr.O}^2\text{.CO}$, 0,232 gr. Pt och 0,050 gr. AgJ, motsvarande 0,104 gr. Sr, 0,232 gr. Pt och 0,027 gr. J.

I procent:

	Beräknadt.	Funnet.
$10(\text{Sr.Cy}^4.\text{Pt}) + \text{Sr.Cy}^4.\text{PtJ}^2.$		
Sr =	962,5 28,45	28,93 ⁵⁾
Pt =	2167 64,04	64,53 ⁵⁾
J =	254 7,51	7,51
	3383,5 100,00	101,23

XI. Bromplatinidcyanaluminium.



Framställdes af bariumsaltet och svafvelsyrad lerjord. Föreningen är delikvescerande. Den afsätter sig öfver svafvelsyra, men först ur en starkt koncentrerad lösning i stora, rektangulära taflor. Pulvret är gult, men såsom vattenfritt rödaktigt.

Vid försök att bestämma vattenhalten började bromen bortgå vid 450° .

Analys:

0,856 gr. salt, torkadt öfver svafvelsyra, dock icke till fullt konstant vikt, lämnade 0,047 gr. Al^2O^3 , 0,276 gr. Pt och 0,520 gr. AgBr, motsvarande 0,025 gr. Al, 0,276 gr. Pt och 0,224 gr. Br.

I procent:

	Beräknadt.	Funnet.
$\text{Al}^2.\text{Cy}^{12}.\text{3PtBr}^2 + 22\text{H}^2\text{O}.$		
Al =	54,8 2,99	2,92
Cy =	312 17,01	—
Pt =	591 32,23	32,24
Br =	480 26,18	25,82
$\text{H}^2\text{O} =$	396 21,59	—
	1833,8 100,00	

XII. Bromplatinidcyanmangan.



Framställdes af bariumsaltet och svafvelsyrad manganoxidul. Föreningen afsätter sig i gulröda kristaller, som utgöras af kuber, stundom kombinerade med mycket

⁵⁾ Om den funna jodhalten sättes lika med den beräknade.

underordnade romboidaldodekaedrar. Brom börjar bortgå vid 176° , innan ännu kristallvattnet fullständigt utdrifvits. Topsöe har meddelat följande.

"Dette Salt krystalliserer i *reguläre Kombinationer*.

Iagttagne Former: (001). (011).

Efter endel Målinger på endel ret godt udviklede Krystaller må dette Salt utvivlsomt være regulært, uagtet det ved en optisk Undersøgelse synes, som om de måtte være dobbeltbrydende. Da Krystallerne imidlertid ikke ere fuldstændig gjennemsigtige, men ligesom indeslutte en Kjerne, tør jeg ikke lægge nogen egentlig Vægt på dette Fænomen.

Krystallerne ere rødgle Hexaëdre, hvis Kanter afstumpes af Rhombedodekaëdrets Flader. Hexaëderfladerne ere sribede og give derfor ikke aldeles nøjagtige Målinger. De iagttagne vinklerne variere derfor ikke lidet, nemlig:

	Iagttaget.	Beregnet.
001 : 100 =	$90^{\circ}31' - 89^{\circ}51'$	$90^{\circ}0'$
011 : 100 =	$44^{\circ}48' - 45^{\circ}24'$	$45^{\circ}0'$
011 : 011 =	$59^{\circ}30' - 60^{\circ}13'$	$60^{\circ}0'$

Men da der aldeles ingen Regelmæssighed var at iagttage med Hensyn til Kantvinklernes Variation, skyldes den utvivlsomt udelukkende Fladernes mindre gode Beskaffenhed."

Analysér:

a. 0,806 gr. torkades vid 400° och förlorade i vikt 0,089 gr. (11,04 proc.). Under fortsatt upphettning vid 400° förblef vigten konstant. Då hettan stegrades, började brom bortgå i närheten af 180° . Samma portion salt lämnade 0,097 gr. $\text{Mn.O}^2.\text{Mn}^2\text{O}^2$, motsvarande 0,070 gr. Mn.

b. 0,852 gr. torkades under exsickatorn. Efter 14 dagar var vigten konstant. Förlusten i vikt utgjorde då 0,087 gr. (10,24 proc.).

c. 1,123 gr. lämnade 0,152 gr. $\text{Mn.O}^2.\text{Mn}^2\text{O}^2$, 0,362 gr. Pt och 0,698 gr. AgBr, motsvarande 0,110 gr. Mn, 0,362 gr. Pt och 0,297 gr. Br.

d. 1,329 gr. upphettades vid 466° och förlorade i vikt 0,162 gr., vid 474° ytterligare 0,009 gr. Totala förlusten altså 0,171 gr. (12,87 proc.). Då hettan stegrades till 476° , började brom bortgå.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.		
		a.	c.	Medium.
Mn =	55	9,08	8,68	9,24
Cy =	104	17,16	—	—
Pt =	197	32,51	—	32,24
Br =	160	26,40	—	26,45
H ² O =	90	14,85	—	—
	606	100,00		

XIII. Klorplatinidecyanmangan.



Detta salt har framstälts på tvänne sätt, nämligen dels genom sönderdelning af motsvarande bariumsalt och svafvelsyrad manganoxidul, dels genom att inleda klor i en lösning af platomangansaltet ⁶⁾. Det senare beredningssättet medför dock en liten olägenhet. Alldenstund man för platosaltets fullständiga öfverförande i platinidsaltet icke gärna kan undgå att inleda klor i öfverskott, afsätter sig under bildning af klorväte en mot detta svarande mängd mangansuperoxid. Efter dennas afskiljande kan emellertid platinidsaltet ur lösningen erhållas i rent tillstånd lika väl som efter den förstnämnda metoden.

Saltet löses lätt i vatten och alkohol, men kan icke ur någotdera lösningsmedlet erhållas i tydliga kristaller, utan afsätter sig såsom ett fint, hvitt, kristalliniskt pulver ⁷⁾, ett förhållande, som är så mycket mer anmärkningsvärdt, som de öfriga lätt lösliga platinidföreningarne kristallisera särdeles väl.

Analys:

a. 1,508 gr. lämnade 0,260 gr. $\text{Mn.O}^2.\text{Mn}^2\text{O}^2$, 0,633 gr. Pt och 0,916 gr. AgCl, motsvarande 0,487 gr. Mn, 0,633 gr. Pt och 0,226 gr. Cl.

b. 1,000 gr. torkades vid 100° och afgaf 0,045 gr. vatten, vid 180° ytterligare 0,078 gr. Då det vid 100° bortgående vattnet antagligen varit hygroskopiskt, blir det kemiskt bundna 0,078 gr.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.	
		a.	b.
Mn =	55	11,88	12,40
Cy =	104	22,46	—
Pt =	197	42,55	41,98
Cl =	71	15,33	15,02
H ² O =	36	7,78	7,80
	463	100,00	

XIV. Bromplatinidecyankobolt.



Framställdes af motsvarande bariumsalt och svafvelsyrad koboltoxidul. Då föreningen är mycket svårslöslig, fälles den jämte den svafvelsyrade baryten, så framt

⁶⁾ Detta är ett svårslösligt salt, som afsätter sig i små, ofärgade, spolfformiga kristaller.

⁷⁾ Först under mikroskopet visar det sig, att detta pulver utgöres af små kristaller (kuber?).

e lösningarne äro mycket utspädda. Det torde därför må hända vara lämpligare att bereda den såsom fällning ⁸⁾).

Saltet är rödaktigt. Det afsätter sig i mycket små, mikroskopiska kristaller, hvilka ega en kubisk form, och hvilka liksom de motsvarande salterna af de närstående metallerna antagligen tillhöra reguliära systemet. De bilda ofta tvillingar, hvilka genomtränga hvarandra på samma sätt som de vanliga dubbelbildningarne hos flusspaten. Saltet är i ringa grad lösligt äfven i alkohol.

Vid upphettning börjar saltet afgifva brom i närheten af 445°. Kristallvattnet är vid denna temperatur ännu bundet ungefär till hälften.

Analyser:

a. 1,092 gr. salt, prässadt mellan papper, lämnade 0,286 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, 0,350 gr. Pt och 0,649 gr. AgBr, motsvarande 0,109 gr. Co, 0,350 gr. Pt och 0,276 gr. Br.

b. 0,842 gr., prässadt mellan papper, lämnade 0,479 gr. AgBr, motsvarande 0,204 gr. Br.

c. 0,929 gr. upphettades vid 400—405° och förlorade i vikt 0,053 gr. (5,71 proc.), vid 440° 0,017 gr. (1,83 proc.). Vid 445° började brom bortgå.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.			Beräknadt.	
$\text{Co.Cy}^4.\text{PtBr}^2 + 5\text{H}^2\text{O}.$		a.	b.	Medium.	$\text{Co.Cy}^4.\text{PtBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}.$	
Co = 59	9,67	9,98	—	9,98	Co = 59	9,39
Cy = 104	17,05	—	—	—	Cy = 104	16,56
Pt = 197	32,30	32,05	—	32,05	Pt = 197	31,37
Br = 160	26,23	25,27	25,12	25,20	Br = 160	25,48
$\text{H}^2\text{O} = 90$	14,75	—	—	—	$\text{H}^2\text{O} = 108$	17,20
610	100,00				628	100,00

Såsom man af dessa uppgifter finner, öfverensstämman kobolt- och platina-bestämningarne bäst med antagandet af vattenhalten $5\text{H}^2\text{O}$, brombestämningen däremot fordrar 6 atomer H^2O . Då jag icke varit i tillfälle att utföra någon direkt vattenbestämning, nödgas jag altså lämna frågan om bromplatinidcyankoboltens vattenhalt oafgjord. Jag finner dock det förstnämnda antagandet så mycket sannolikare, som koboltsaltet liknar brom-mangansaltet och antagligen är isomorft med detta, hvilket senare, såsom redan är nämdt, eger en vattenhalt af $5\text{H}^2\text{O}$.

⁸⁾ Vid järnoxidul- och nickel-salterna torde detta framställningssätt vara det utan all jämförelse bästa.

XV. Bromplatinidecyanzink.



Af bariumsaltet och svafvelsyrad zinkoxid. Föreningen är betydligt svårlöslig. Om den i detta hänseende jämföres med motsvarande salter af de närstående metallerna, visar det sig, att den får sin plats ungefär midt emellan mangan- och kadmium-salterna å ena sidan, hvilka äro relativt lösliga, samt koholt-, nickel- och järnoxidul-salterna å den andra, af hvilka i synnerhet de båda sistnämnda äro mycket svårlösliga.

Saltet, som har en rödgul färg, afsätter sig dels i prismatiska, dels i tafvelformiga kristaller. Det tillhör således ej det reguliära systemet.

Analys:

a. 1,146 gr. salt, prässadt mellan papper, lämnade 0,151 gr. ZnO, 0,366 gr. Pt och 0,683 gr. AgBr, motsvarande 0,121 gr. Zn, 0,366 gr. Pt och 0,291 gr. Br.

b. 0,660 gr. salt, prässadt mellan papper, upphettades småningom till 90°. Redan i närheten af 80° började brom bortgå. Den direkta vattenbestämningen var därför omöjlig. Samma portion af saltet lämnade 0,088 gr. ZnO, motsvarande 0,071 gr. Zn.

I procent:

Beräknadt.		Funnet.		
		a.	b.	Medium.
Zn = 65	10,55	10,56	10,76	10,66
Cy = 104	16,88	—	—	—
Pt = 197	31,98	31,83	—	31,83
Br = 160	25,98	25,39	—	25,39
H ² O = 90	14,61	—	—	—
	616	100,00		

XVI. Bromplatinidecyanbly.



Framställdes af bromplatinidecyanvätesyra och kolsyrad blyoxid. Liksom platosaltet är bromplatinidecyanbly ett ganska lösligt salt i jämförelse med de motsvarande salterna af de öfriga tunga metallerna. Det afsätter sig i röda, tydligt utbildade, sneda prismor. Jämte dessa uppträda stundom smärre, hvitgula, glänsande, mer svårlösliga kristaller, hvilka endast erhållits i ringa mängd, hvarför deras samman-

sättning icke har kunnat utrönas. Pulvret af den vattenhaltiga platinidföreningen är gult, af den vattenfria rödaktigt.

Topsöe har om saltets kristallografi meddelat följande.

"Krystallerne ere *monokliniske Kombinationer*.

$a : b : c = 1,4355 : 1 : x$. $ac = 46^{\circ}37,5'$.

Iagttagne Former: (010). (110). (001).

Rödgle, söljleformige Kombinationer af Pinaköidet med Prismat; de ere i Reglen fladtrykte efter Fladeparret (010). Endefladerne fattes hyppigt, og når de forekomme, ere de små og utydelige. Da der ikke iagttages andre Flader, har det været umuligt at bestemme Hovedaxens Længde.

	Iagttaget.	Beregnet.
$\{ 110 : \bar{1}10$	$79^{\circ} 4'$	$79^{\circ} 7'$
* $\{ 110 : 010$	$50^{\circ}25'$	$50^{\circ}26,5'$
001 : 010	$89^{\circ}59'$	$90^{\circ} 0'$
$\{ 110 : 001$	$58^{\circ} 1'$	$58^{\circ} 1'$
* $\{ 110 : 00\bar{1}$	$121^{\circ}56,5'$	$121^{\circ}59''$

Analys:

a. 1,442 gr. salt gaf 0,367 gr. PbO, 0,349 gr. Pt och 0,608 gr. AgBr, motsvarande 0,344 gr. Pb, 0,349 gr. Pt och 0,259 gr. Br.

b. 0,949 gr. salt upphettades vid 105° och afgaf 0,046 gr. vatten, vid 110° ytterligare 0,002 gr. Totala vattenhalten altså 0,048 gr. Vid fortsatt upphettning, stegrad ända till 230° , kunde det icke iakttagas, att brom bortgick ⁹⁾. Däremot förmärktes vid slutet af upphettningen en starkt stickande lukt af cyan.

c. 0,945 gr. salt torkades öfver svafvelsyra, men afgaf endast 0,004 gr., helt säkert hygroskopiskt vatten.

I procent:

	Beräknadt.	Funnet.	
		a.	b.
Pb = 207	29,40	29,86	—
Cy = 104	14,77	—	—
Pt = 197	27,98	27,93	—
Br = 160	22,73	22,68	—
H ² O = 36	5,12	—	5,22
	<u>704</u>	<u>100,00</u>	

⁹⁾ Bromen tyckes ega alt för stor frändskap till bly för att kunna vid upphettningen bortgå.

Jämte de i det föregående beskrifna salterna hafva äfven följande blifvit framställda, ehuru endast ofullständigt undersökta.

Natriumsaltet $\text{Na}^2.\text{Cy}^4.\text{PtBr}^2$ ¹⁾ kristalliserar i tunna, prismatiska, gulröda taflor. Delikvescerar, ehuru obetydligt.

Litiumsaltet $\text{Li}^2.\text{Cy}^4.\text{PtBr}^2$ är bland alla de af mig framställda salterna det, som lättast delikvescerar. Kristalliserar i mycket stora, kvadratisk och rektangulära, gulröda taflor.

Kalciumsaltet $\text{Ca.Cy}^4.\text{PtBr}^2$ afsätter sig i stora, tunna, saffransgula kristaller. En å saltet verkställd platinabestämning öfverensstämde med en vattenhalt af $7\text{H}^2\text{O}$ (ber. 34,42 proc.; funn. 34,49 proc.). Den skulle altså för kalciumsaltet vara den samma som för strontiumsaltet, ett förhållande, som eger sin motsvarighet vid de båda platosalterna, hvilka också hafva samma vattenhalt ($5\text{H}^2\text{O}$).

Kalciumsaltet $\text{Ca.Cy}^4.\text{PtCl}^2$ afsätter sig såsom en svampig massa af hårfina, hvita kristaller. Det eger förmåga att med CaCl^2 bilda en kristalliserande förening, som afsätter sig i klotformiga aggregat, hvilka bestå af glänsande, hvita fjäll, zeolitartadt grupperade.

Magnesiumsalterna $\text{Mg.Cy}^4.\text{PtBr}^2$ och $\text{Mg.Cy}^4.\text{PtCl}^2$ äro båda mycket lösliga och bilda endast små, mindre tydliga kristaller. Det senare saltet har en hvit färg med en svagt gul anstrykning, det förra den hos bromsalterna vanliga gula färgen.

Berylliumsaltet $\text{Be.Cy}^4.\text{PtBr}^2$ delikvescerar. Kristallerna bilda mycket tunna taflor.

Yttriumsaltet $\text{Y.Cy}^4.\text{PtBr}^2$ kristalliserar i ganska tydligt utbildade prismor. Delikvescerar.

Järnsaltet $\text{Fe.Cy}^4.\text{PtBr}^2$ är mycket svårösligt. Afsätter sig såsom ett brunrött pulver, som först under mikroskopet visar sig bestå af kristaller (kuber?).

Nickelsaltet $\text{Ni.Cy}^4.\text{PtBr}^2$ är ungefär lika svårösligt som föregående. Ur lösningen, hvilken har en grön gul färg, afsätter det sig såsom ett svagt brandgult, kristalliniskt pulver. Det löses tämligen lätt i ammoniak. Ur denna lösning erhålles efter afdunstning ett ljusblått pulver, som antagligen utgöres af någon metallammoniakförening.

Kadmiumsaltet $\text{Cd.Cy}^4.\text{PtBr}^2$ liknar mycket motsvarande mangansalt, med hvilket det enligt Topsøe är isomorft. Vittrar.

Glykokollsaltet $(\text{H.O.CO.CH}^2.\text{NH}^3)^2.\text{Cy}^4.\text{PtBr}^2$ är ett saffransgult salt med otydligt prismatiska former. Mycket lösligt.

¹⁾ Vid detta och de följande salternas formler har jag lämnat vattenhalten helt och hållet å sido, ehuru salterna samtliga äro vattenhaltiga.

De senast uppräknade salterna hafva i allmänhet blifvit framställda på det vanliga sättet genom dubbel sönderdelning af bariumsalterna och sulfaterna. Kalcium- och magnesium-salterna hafva dock beredts genom platosalternas behandling med saltbildaren.

Mangansaltet $\text{Mn.Cy}^4.\text{PtJ}^2(?)^2$, beredt enligt den vid jodplatinidecyanbarium angifna metoden, är ett svagt glänsande, grönsvart salt, som kristalliserar i kuber.

Med afseende på uppfattningen af de här afhandlade platinidföreningarne anser jag det af föregående framställning tillräckligt hafva framgått, att dessa lika väl som motsvarande platoföreningar i första rummet kunna karaktäriseras såsom cyandubbel-salter. Platina, kopplad vid dicyan, kan därför betraktas såsom en för alla dessa salter gemensam radikal. Så väl vid upphettning som vid inverkan af reaktionsmedlen är nämligen denna del det, som sist angripes. Hvad åter angår skillnaden mellan de båda serierna af dessa salter, är denna hufvudsakligen den samma som mellan plato- och platinid-föreningar i allmänhet. De jämföras därför i detta hänseende lämpligast med platinans klorur och klorid. Liksom nämligen kloruren med begärlighet upptager klor och öfvergår till klorid, men denna åter vid "tennets smältpunkt" — efter hvad vanligen uppgifves — altså vid 230° afgifver klor, så upptaga äfven platocyanföreningarne med lätthet saltbildaren, men afgifva den åter så väl vid upphettning som vid inverkan af reduktionsmedel. Den kraft, hvarmed saltbildaren af platinan kvarhålles i platinidecyanföreningarne, beror dock i någon mån så väl på saltbildarens som på den elektropositiva metallens elektrokemiska natur. Så börjar jodplatinidecyankalium redan vid 105° afgifva jod, motsvarande bromsalt vid 200° brom, då däremot klorföreningen först vid 250° börjar sönderdelas. Med afseende åter på de elektropositiva metallernas inflytande på platinidsalternas beständighet kan det här förtjäna att å nyo erinras därom, att, medan kaliumsaltet, såsom nyss nämndes, afgifver brom vid 200° , inträffar det samma med mangansaltet vid 176° och med zinksaltet redan i närheten af 80° .

²⁾ Den å saltet företagna analysen öfverensstämde visserligen bättre med formeln: $\text{Mn.Cy}^4.\text{Pt} + 3\text{Mn.Cy}^4.\text{PtJ}^2$. Då emellertid saltet före analyseringen förvarats en längre tid och under denna småningom afgifvit jod, anser jag, analysen oaktadt, ofvanstående formel såsom den sannolikaste.

